

日 本 国 特 許 庁 PCT/JP 03/13532  
JAPAN PATENT OFFICE

23.10.03

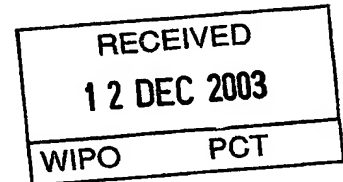
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 0 月 2 4 日  
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 1 0 3 1 0  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 1 0 3 1 0]

出 願 人 キヤノン株式会社  
Applicant(s):

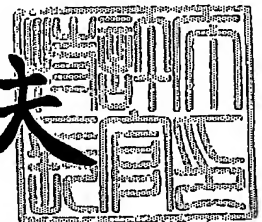


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 1 月 2 7 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 4771082

【提出日】 平成14年10月24日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C12P 7/62  
G08G 5/08

【発明の名称】 側鎖にカルボキシル基を有するユニットを分子中に含む  
新規なポリヒドロキシアルカノエート及びその製造方法  
；新規なポリヒドロキシアルカノエートを含有する荷電  
制御剤、トナーバインダーならびにトナー、及び該トナ  
ーを用いた画像形成方法および画像形成装置

【請求項の数】 23

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会  
社内

【氏名】 福井 樹

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会  
社内

【氏名】 三原 知恵子

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会  
社内

【氏名】 見目 敬

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会  
社内

【氏名】 矢野 哲哉

## 【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100088328

【弁理士】

【氏名又は名称】 金田 暢之

【電話番号】 03-3585-1882

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100106297

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 克博

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100106138

【弁理士】

【氏名又は名称】 石橋 政幸

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 089681

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

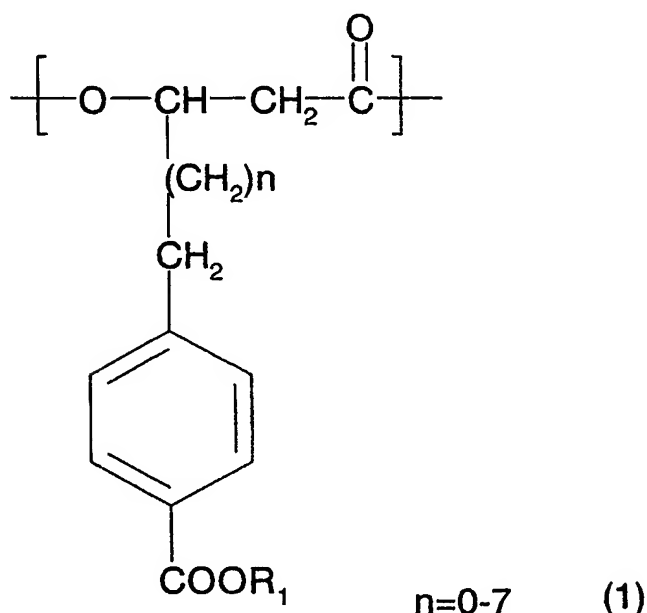
【書類名】 明細書

【発明の名称】 側鎖にカルボキシル基を有するユニットを分子中に含む新規なポリヒドロキシアルカノエート及びその製造方法；新規なポリヒドロキシアルカノエートを含有する荷電制御剤、トナーバインダーならびにトナー、及び該トナーを用いた画像形成方法および画像形成装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 化学式(1)：

【化 1】

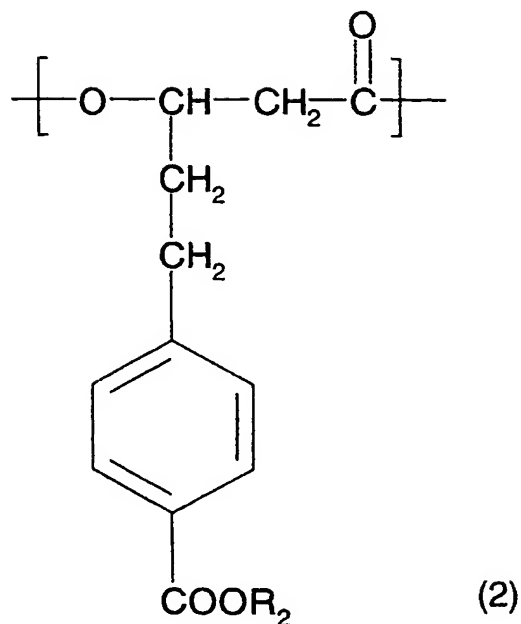


(nは化学式中に示した範囲内から選ばれた整数である；R<sub>1</sub>は、H原子、Na原子またはK原子である；複数のユニットが存在する場合、nおよびR<sub>1</sub>は、ユニット毎に異なってもよい。)

に示す3-ヒドロキシ-ω-(4-カルボキシフェニル)アルカン酸ユニットを分子中に1ユニット以上含むことを特徴とするポリヒドロキシアルカノエート。

【請求項 2】 前記化学式(1)に示す3-ヒドロキシ-ω-(4-カルボキシフェニル)アルカン酸ユニットが、化学式(2)：

## 【化2】

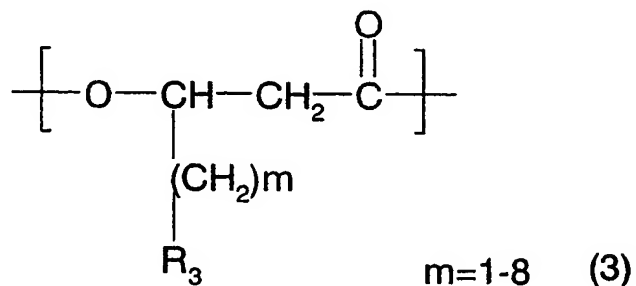


(R<sub>2</sub>は、H原子、Na原子またはK原子であり、複数のユニットが存在する場合、ユニット毎に異なってもよい。)

に示す3-ヒドロキシ- $\omega$ -(4-カルボキシフェニル)吉草酸ユニットである請求項1記載のポリヒドロシアルカノエート。

【請求項3】 前記化学式(1)に示す3-ヒドロキシ- $\omega$ -(4-カルボキシフェニル)アルカン酸ユニット以外に  
化学式(3):

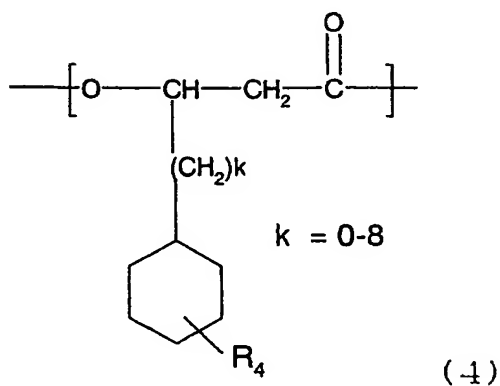
## 【化3】



(mは化学式中に示した範囲内から選ばれた整数である；R<sub>3</sub>はフェニル構造或いはチエニル構造のいずれかの環構造を有する残基を含んでいる；複数のユニットが存在する場合、mおよびR<sub>3</sub>は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される 3-ヒドロキシ- $\omega$ -置換アルカン酸ユニットもしくは、

【化 4】



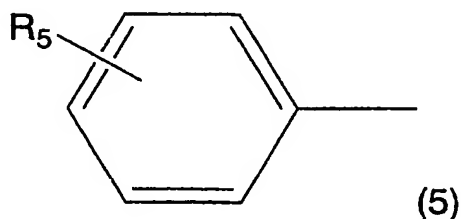
(式中、 $R_4$ はシクロヘキシル基への置換基を示し、 $R_4$ はH原子、CN基、 $\text{NO}_2$ 基、ハロゲン原子、 $\text{CH}_3$ 基、 $\text{C}_2\text{H}_5$ 基、 $\text{C}_3\text{H}_7$ 基、 $\text{CF}_3$ 基、 $\text{C}_2\text{F}_5$ 基または $\text{C}_3\text{F}_7$ 基であり、 $k$ は化学式中に示した範囲内から選ばれた整数であり、複数のユニットが存在する場合、 $R_4$ は、ユニット毎に異なってもよい。)

に示す 3-ヒドロキシ- $\omega$ -シクロヘキシルアルカン酸ユニットの少なくとも何れか一つを含むことを特徴とする請求項 1 または 2 記載のポリヒドロキシアルカノエート。

【請求項 4】 前記化学式(3)における  $R_3$ 、すなわちフェニル構造、チエニル構造を有する残基が、化学式(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)、(13)、(14)、(15)のうちの少なくともいずれかであることを特徴とする、請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載のポリヒドロキシアルカノエート。

ここで、化学式(5)は:

【化 5】

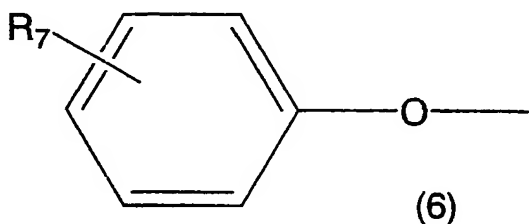


(式中、 $R_5$ は芳香環への置換基を示し、 $R_5$ はH原子、ハロゲン原子、CN基、 $\text{NO}_2$ 基、 $\text{CH}_3$ 基、 $\text{C}_2\text{H}_5$ 基、 $\text{C}_3\text{H}_7$ 基、 $\text{CH}=\text{CH}_2$ 基、 $\text{COOR}_6$ ( $R_6$ :H原

子、Na原子、K原子のいずれかを表す)、 $\text{CF}_3$ 基、 $\text{C}_2\text{F}_5$ 基または $\text{C}_3\text{F}_7$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 $\text{R}_5$ は、ユニット毎に異なってもよい。)で示される無置換または置換フェニル基の群であり、

化学式(6)は:

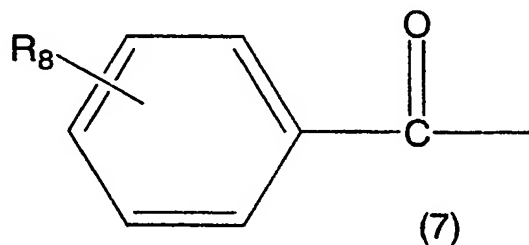
【化6】



(式中、 $\text{R}_7$ は芳香環への置換基を示し、 $\text{R}_7$ はH原子、ハロゲン原子、CN基、 $\text{NO}_2$ 基、 $\text{CH}_3$ 基、 $\text{C}_2\text{H}_5$ 基、 $\text{C}_3\text{H}_7$ 基、 $\text{SCH}_3$ 基、 $\text{CF}_3$ 基、 $\text{C}_2\text{F}_5$ 基または $\text{C}_3\text{F}_7$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 $\text{R}_7$ は、ユニット毎に異なってもよい。)で示される無置換または置換フェノキシ基の群であり、

化学式(7)は:

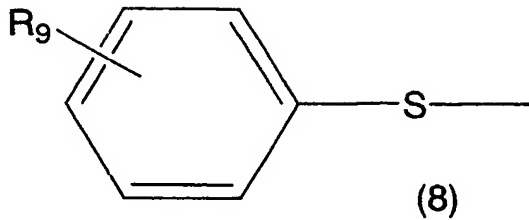
【化7】



(式中、 $\text{R}_8$ は芳香環への置換基を示し、 $\text{R}_8$ はH原子、ハロゲン原子、CN基、 $\text{NO}_2$ 基、 $\text{CH}_3$ 基、 $\text{C}_2\text{H}_5$ 基、 $\text{C}_3\text{H}_7$ 基、 $\text{CF}_3$ 基、 $\text{C}_2\text{F}_5$ 基または $\text{C}_3\text{F}_7$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 $\text{R}_8$ は、ユニット毎に異なってもよい。)で示される無置換または置換ベンゾイル基の群であり、

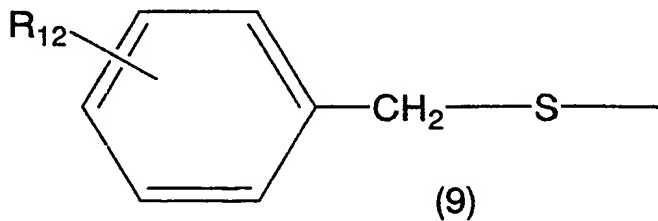
化学式(8)は:

## 【化8】



(式中、 $R_9$ は芳香環への置換基を示し、 $R_9$ はH原子、ハロゲン原子、CN基、 $\text{NO}_2$ 基、 $\text{COOR}_{10}$ 、 $\text{SO}_2\text{R}_{11}$ ( $\text{R}_{10}$ :H、Na、K、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5$ のいずれかを表し、 $\text{R}_{11}$ :OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 $\text{OCH}_3$ 、 $\text{OC}_2\text{H}_5$ のいずれかを表す)、 $\text{CH}_3$ 基、 $\text{C}_2\text{H}_5$ 基、 $\text{C}_3\text{H}_7$ 基、 $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$ 基または $(\text{CH}_3)_3\text{-C}$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 $R_9$ は、ユニット毎に異なってもよい。)で示される無置換または置換フェニルスルファニル基の群であり、化学式(9)は:

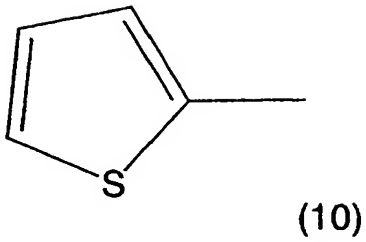
## 【化9】



(式中、 $R_{12}$ は芳香環への置換基を示し、 $R_{12}$ はH原子、ハロゲン原子、CN基、 $\text{NO}_2$ 基、 $\text{COOR}_{13}$ 、 $\text{SO}_2\text{R}_{14}$ ( $\text{R}_{13}$ :H、Na、K、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5$ のいずれかを表し、 $\text{R}_{14}$ :OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 $\text{OCH}_3$ 、 $\text{OC}_2\text{H}_5$ のいずれかを表す)、 $\text{CH}_3$ 基、 $\text{C}_2\text{H}_5$ 基、 $\text{C}_3\text{H}_7$ 基、 $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$ 基または $(\text{CH}_3)_3\text{-C}$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 $R_{12}$ は、ユニット毎に異なってもよい。)で示される無置換または置換(フェニルメチル)スルファニル基の群であり、

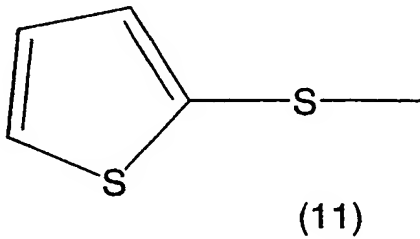
化学式(10)は:

## 【化10】



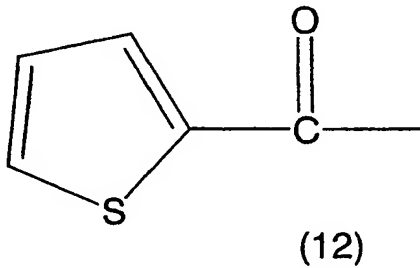
で示される 2-チエニル基であり、  
化学式(11)は:

## 【化11】



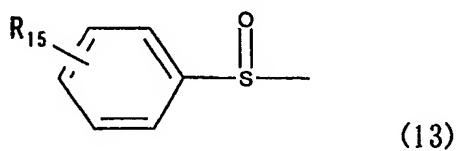
で示される 2-チエニルスルファニル基であり、  
化学式(12)は:

## 【化12】



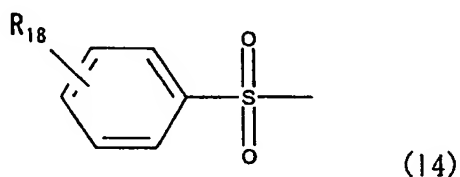
で示される 2-チエニルカルボニル基であり、  
化学式(13)は:

## 【化13】



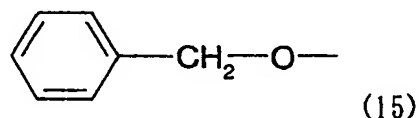
(式中、 $R_{15}$ は芳香環への置換基を示し、 $R_{15}$ はH原子、ハロゲン原子、CN基、 $NO_2$ 基、 $COOR_{16}$ 、 $SO_2R_{17}$ ( $R_{16}$ :H、Na、K、 $CH_3$ 、 $C_2H_5$ のいずれかを表し、 $R_{17}$ :OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 $OCH_3$ 、 $OC_2H_5$ のいずれかを表す)、 $CH_3$ 基、 $C_2H_5$ 基、 $C_3H_7$ 基、 $(CH_3)_2-CH$ 基または $(CH_3)_3-C$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 $R_{15}$ は、ユニット毎に異なってもよい。)で示される無置換または置換フェニルスルフィニル基の群であり、化学式(14)は:

## 【化14】



(式中、 $R_{18}$ は芳香環への置換基を示し、 $R_{18}$ はH原子、ハロゲン原子、CN基、 $NO_2$ 基、 $COOR_{19}$ 、 $SO_2R_{20}$ ( $R_{19}$ :H、Na、K、 $CH_3$ 、 $C_2H_5$ のいずれかを表し、 $R_{20}$ :OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 $OCH_3$ 、 $OC_2H_5$ のいずれかを表す)、 $CH_3$ 基、 $C_2H_5$ 基、 $C_3H_7$ 基、 $(CH_3)_2-CH$ 基または $(CH_3)_3-C$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 $R_{18}$ は、ユニット毎に異なってもよい。)で示される無置換または置換フェニルスルホニル基の群であり、化学式(15)は:

## 【化15】

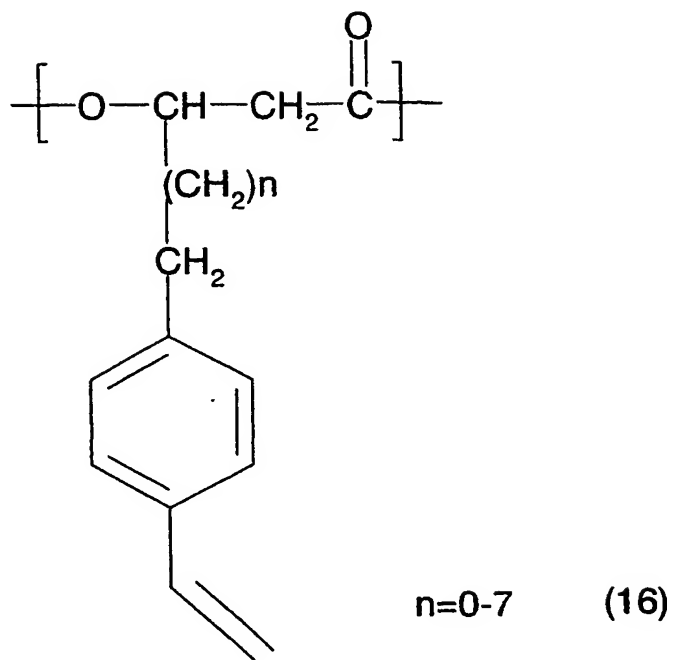


で示される(フェニルメチル)オキシ基の群である。

【請求項5】 前記ポリヒドロキシアлкаノエートの数平均分子量は、1000～1000000の範囲に選択されることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載のポリヒドロキシアлкаノエート。

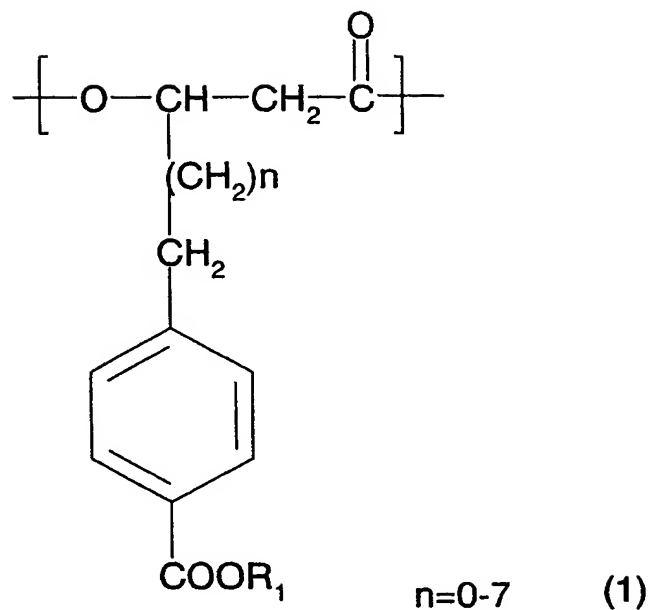
【請求項6】 化学式(16):

【化 16】



(式中、nは、0～7の範囲内から選ばれた整数であり、複数のユニットが存在する場合、ユニット毎に異なってもよい。)に示す3-ヒドロキシ- $\omega$ -(4-ビニルフェニル)アルカン酸ユニットを原料として、化学式(16)に示すポリヒドロキシアルカノエートの二重結合部分を酸化開裂することで、  
化学式(1)：

## 【化17】

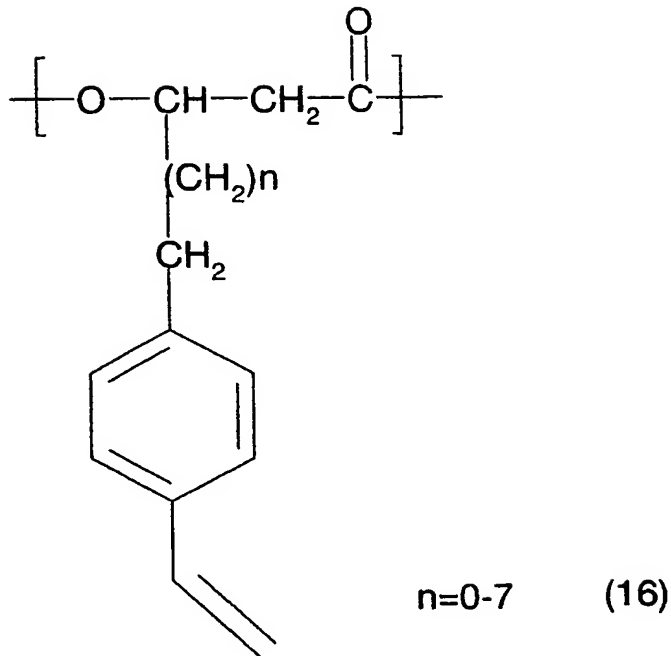


(nは化学式中に示した範囲内から選ばれた整数である；R<sub>1</sub>は、H原子、Na原子またはK原子である；複数のユニットが存在する場合、nおよびR<sub>1</sub>は、ユニット毎に異なってもよい。)

に示すポリヒドロキシアルカノエートを得ることを特徴とするポリヒドロキシア  
ルカノエートの製造方法。

【請求項7】 化学式(16)：

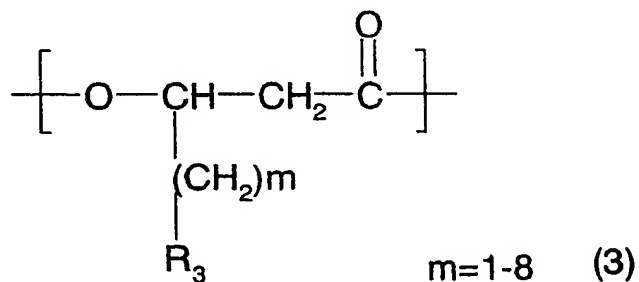
【化18】



(式中、nは、0～7の範囲内から選ばれた整数であり、複数のユニットが存在する場合、ユニット毎に異なってもよい。)に示す3-ヒドロキシ- $\omega$ -(4-ビニルフェニル)アルカン酸ユニットと

化学式(3):

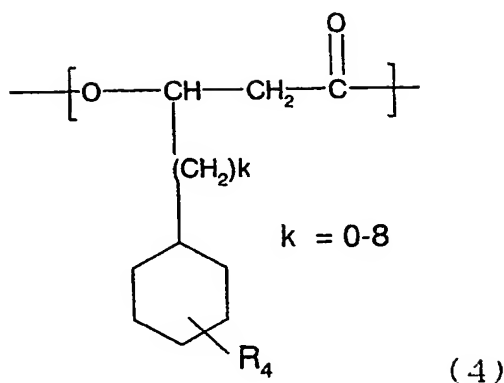
【化19】



(mは化学式中に示した範囲内から選ばれた整数である；R<sub>3</sub>はフェニル構造或いはチエニル構造のいずれかの環構造を有する残基を含んでいる；複数のユニットが存在する場合、mおよびR<sub>3</sub>は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される3-ヒドロキシ- $\omega$ -置換アルカン酸ユニットもしくは、

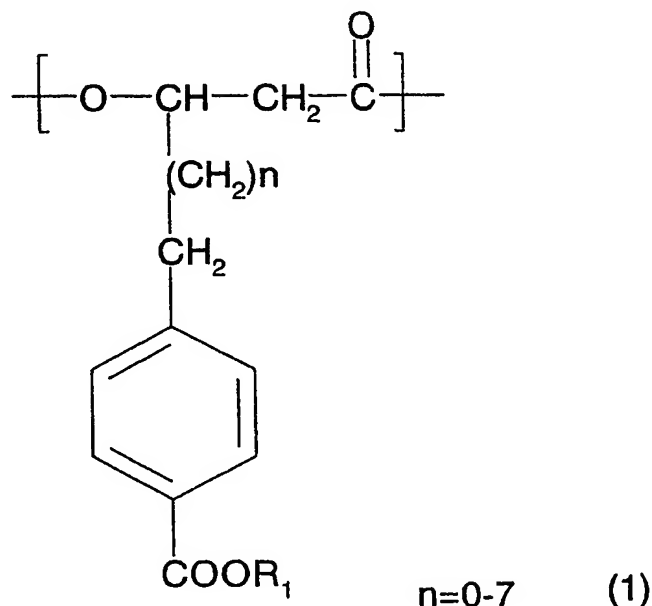
## 【化 20】



(式中、 $\text{R}_4$ はシクロヘキシル基への置換基を示し、 $\text{R}_4$ はH原子、CN基、 $\text{NO}_2$ 基、ハロゲン原子、 $\text{CH}_3$ 基、 $\text{C}_2\text{H}_5$ 基、 $\text{C}_3\text{H}_7$ 基、 $\text{CF}_3$ 基、 $\text{C}_2\text{F}_5$ 基または $\text{C}_3\text{F}_7$ 基であり、 $k$ は化学式中に示した範囲内から選ばれた整数であり、複数のユニットが存在する場合、 $\text{R}_4$ は、ユニット毎に異なってもよい。)

に示す3-ヒドロキシ- $\omega$ -シクロヘキシルアルカン酸ユニットとを少なくとも同時に含むポリヒドロキシアлкаノエートを原料として、化学式(16)に示されるポリヒドロキシアлкаノエートの二重結合部分を酸化開裂することで、  
化学式(1):

## 【化 21】



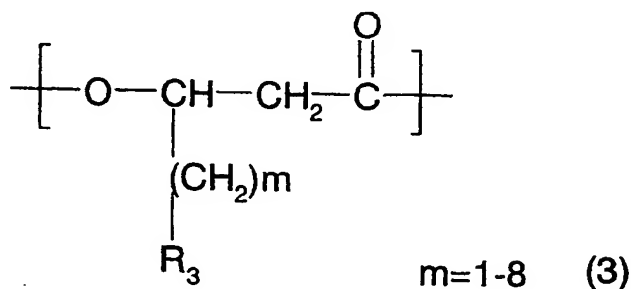
( $n$ は化学式中に示した範囲内から選ばれた整数である； $\text{R}_1$ は、H原子、Na原子

またはK原子である；複数のユニットが存在する場合、nおよびR<sub>1</sub>は、ユニット毎に異なってもよい。）

に示す3-ヒドロキシ- $\omega$ -(4-カルボキシフェニル)アルカン酸ユニットと

化学式(3):

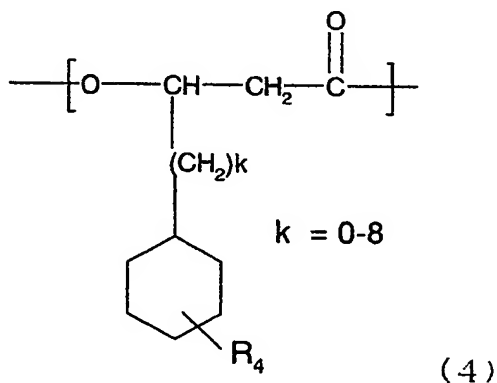
【化22】



(mは化学式中に示した範囲内から選ばれた整数である；R<sub>3</sub>はフェニル構造或いはチエニル構造のいずれかの環構造を有する残基を含んでいる；複数のユニットが存在する場合、mおよびR<sub>3</sub>は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される3-ヒドロキシ- $\omega$ -置換アルカン酸ユニットもしくは、

【化23】



(式中、R<sub>4</sub>はシクロヘキシル基への置換基を示し、R<sub>4</sub>はH原子、CN基、NO<sub>2</sub>基、ハロゲン原子、CH<sub>3</sub>基、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>基、C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>基、CF<sub>3</sub>基、C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>基またはC<sub>3</sub>F<sub>7</sub>基である；kは化学式中に示した範囲内から選ばれた整数である；複数のユニットが存在する場合、R<sub>4</sub>及びkは、ユニット毎に異なってもよい。)

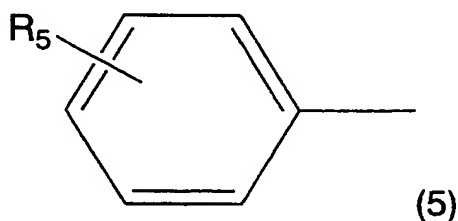
に示す3-ヒドロキシ- $\omega$ -シクロヘキシルアルカン酸ユニットとを少なくとも同時に含むポリヒドロキシアリカノエートを得ることを特徴とする、ポリヒドロキ

シアルカノエートの製造方法。

【請求項 8】 前記化学式(3)における  $R_3$ 、すなわちフェニル構造、チエニル構造を有する残基が、化学式(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)、(13)、(14)、(15)のうちの少なくともいずれかであることを特徴とする、請求項 6 または 7 記載のポリヒドロキシアルカノエートの製造方法。

ここで、化学式(5)は:

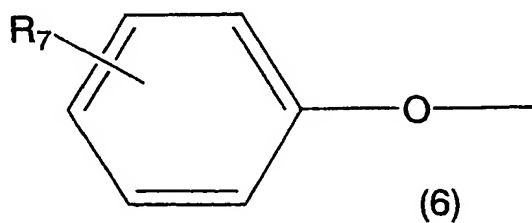
【化 2 4】



(式中、 $R_5$ は芳香環への置換基を示し、 $R_5$ はH原子、ハロゲン原子、CN基、 $NO_2$ 基、 $CH_3$ 基、 $C_2H_5$ 基、 $C_3H_7$ 基、 $CH=CH_2$ 基、 $COOR_6$ ( $R_6$ :H原子、Na原子、K原子のいずれかを表す)、 $CF_3$ 基、 $C_2F_5$ 基または $C_3F_7$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 $R_5$ は、ユニット毎に異なってもよい。)で示される無置換または置換フェニル基の群であり、

化学式(6)は:

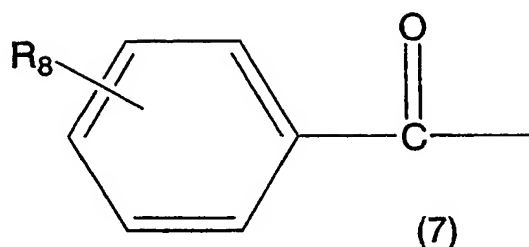
【化 2 5】



(式中、 $R_7$ は芳香環への置換基を示し、 $R_7$ はH原子、ハロゲン原子、CN基、 $NO_2$ 基、 $CH_3$ 基、 $C_2H_5$ 基、 $C_3H_7$ 基、 $SCH_3$ 基、 $CF_3$ 基、 $C_2F_5$ 基または $C_3F_7$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 $R_7$ は、ユニット毎に異なってもよい。)で示される無置換または置換フェノキシ基の群であり、

化学式(7)は:

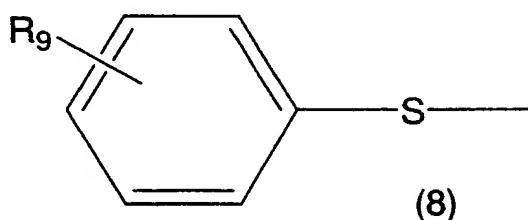
## 【化 26】



(式中、 $R_8$ は芳香環への置換基を示し、 $R_8$ はH原子、ハロゲン原子、CN基、 $NO_2$ 基、 $CH_3$ 基、 $C_2H_5$ 基、 $C_3H_7$ 基、 $CF_3$ 基、 $C_2F_5$ 基または $C_3F_7$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 $R_8$ は、ユニット毎に異なってもよい。)で示される無置換または置換ベンゾイル基の群であり、

化学式(8)は:

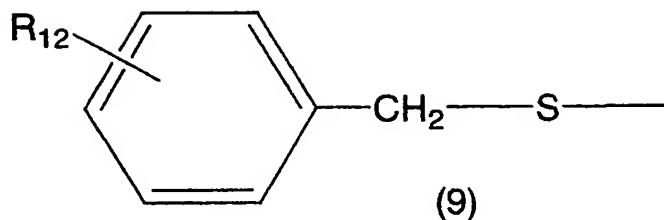
## 【化 27】



(式中、 $R_9$ は芳香環への置換基を示し、 $R_9$ はH原子、ハロゲン原子、CN基、 $NO_2$ 基、 $COOR_{10}$ 、 $SO_2R_{11}$ ( $R_{10}$ :H、Na、K、 $CH_3$ 、 $C_2H_5$ のいずれかを表し、 $R_{11}$ :OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 $OCH_3$ 、 $OC_2H_5$ のいずれかを表す)、 $CH_3$ 基、 $C_2H_5$ 基、 $C_3H_7$ 基、 $(CH_3)_2-CH$ 基または $(CH_3)_3-C$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 $R_9$ は、ユニット毎に異なってもよい。)で示される無置換または置換フェニルスルファニル基の群であり、

化学式(9)は:

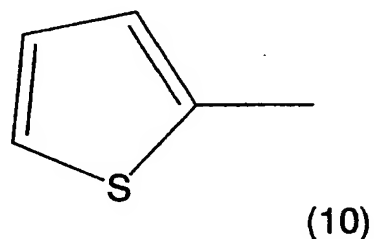
## 【化 28】



(式中、 $R_{12}$ は芳香環への置換基を示し、 $R_{12}$ はH原子、ハロゲン原子、CN基、 $\text{NO}_2$ 基、 $\text{COOR}_{13}$ 、 $\text{SO}_2\text{R}_{14}$ ( $R_{13}$ :H、Na、K、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5$ のいずれかを表し、 $R_{14}$ :OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 $\text{OCH}_3$ 、 $\text{OC}_2\text{H}_5$ のいずれかを表す)、 $\text{CH}_3$ 基、 $\text{C}_2\text{H}_5$ 基、 $\text{C}_3\text{H}_7$ 基、 $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$ 基または $(\text{CH}_3)_3\text{-C}$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 $R_{12}$ は、ユニット毎に異なってもよい。)で示される無置換または置換(フェニルメチル)スルファニル基の群であり、

化学式(10)は:

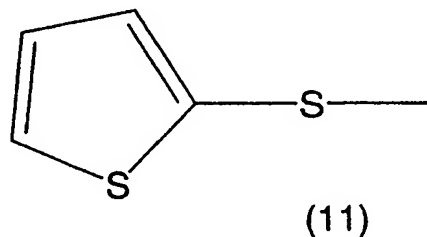
## 【化 29】



で示される 2-チエニル基であり、

化学式(11)は:

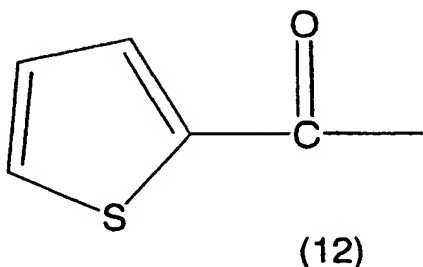
## 【化 30】



で示される 2-チエニルスルファニル基であり、

化学式(12)は:

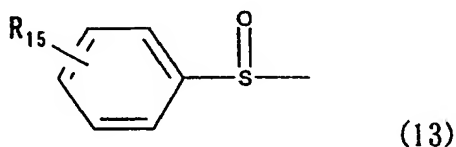
【化 3 1】



で示される 2-チエニルカルボニル基であり、

化学式(13)は:

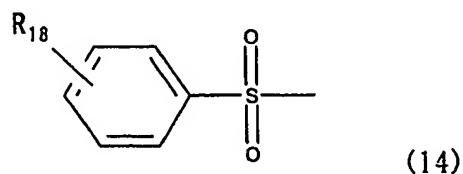
【化 3 2】



(式中、 $R_{15}$ は芳香環への置換基を示し、 $R_{15}$ はH原子、ハロゲン原子、CN基、 $\text{NO}_2$ 基、 $\text{COOR}_{16}$ 、 $\text{SO}_2\text{R}_{17}$ ( $\text{R}_{16}$ :H、Na、K、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5$ のいずれかを表し、 $\text{R}_{17}$ :OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 $\text{OCH}_3$ 、 $\text{OC}_2\text{H}_5$ のいずれかを表す)、 $\text{CH}_3$ 基、 $\text{C}_2\text{H}_5$ 基、 $\text{C}_3\text{H}_7$ 基、 $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$ 基または $(\text{CH}_3)_3\text{-C}$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 $R_{15}$ は、ユニット毎に異なってもよい。)で示される無置換または置換フェニルスルフィニル基の群であり、

化学式(14)は:

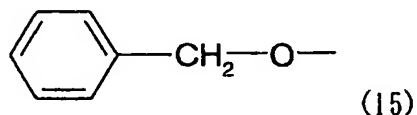
【化 3 3】



(式中、 $R_{18}$ は芳香環への置換基を示し、 $R_{18}$ はH原子、ハロゲン原子、CN基、 $\text{NO}_2$ 基、 $\text{COOR}_{19}$ 、 $\text{SO}_2\text{R}_{20}$ ( $\text{R}_{19}$ :H、Na、K、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5$ のいずれかを表し、 $\text{R}_{20}$ :OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 $\text{OCH}_3$ 、 $\text{OC}_2\text{H}_5$ のいずれかを表す)、 $\text{CH}_3$ 基、 $\text{C}_2\text{H}_5$ 基、 $\text{C}_3\text{H}_7$ 基、 $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$ 基または $(\text{CH}_3)_3\text{-C}$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 $R_{18}$ は、ユニット毎に異なってもよい。)で示される無置換または置換フェニルスルフィニル基の群であり、

C基であり、複数のユニットが存在する場合、R<sub>18</sub>は、ユニット毎に異なってもよい。)で示される無置換または置換フェニルスルホニル基の群であり、化学式(15)は:

【化 3 4】



で示される(フェニルメチル)オキシ基の群である。

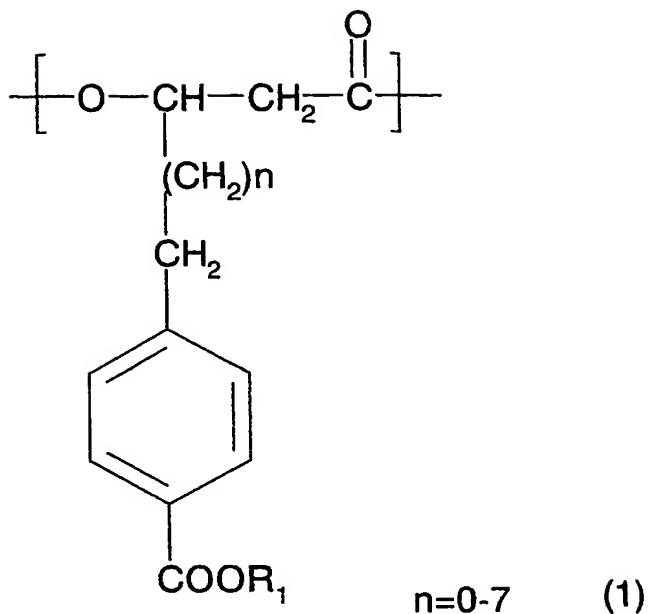
【請求項 9】 前記酸化開裂反応に用いられる酸化方法として、過マンガン酸塩、重クロム酸塩、過ヨウ素酸塩からなる群より選択される一つ以上の選ばれた酸化剤を用いて、酸化開裂することを特徴とする請求項 6 乃至 8 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 10】 前記酸化開裂反応に用いられる酸化方法として、酸化剤として過マンガン酸塩を用いて、酸性条件下で酸化開裂することを特徴とする請求項 9 記載の製造方法。

【請求項 11】 前記酸化開裂反応に用いられる酸化方法として、オゾンを用いることを特徴とする請求項 6 乃至 8 のいずれかに記載のポリヒドロキシアルカノエートの製造方法。

【請求項 12】 粉粒体の荷電状態を制御する荷電制御剤において、化学式(1)に示す 3-ヒドロキシ- $\omega$ -(4-カルボキシフェニル)アルカン酸ユニットのうちの少なくとも 1 種類のユニットを有するポリヒドロキシアルカノエートを含有してなることを特徴とする荷電制御剤。

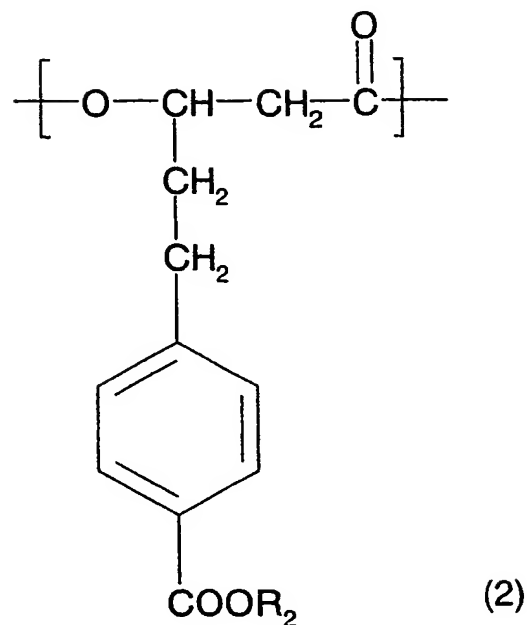
【化 35】



(nは化学式中に示した範囲内から選ばれた整数である；R<sub>1</sub>は、H原子、Na原子またはK原子である；複数のユニットが存在する場合、nおよびR<sub>1</sub>は、ユニット毎に異なってもよい。)

【請求項13】 前記化学式(1)に示す3-ヒドロキシ- $\omega$ -(4-カルボキシフェニル)アルカン酸ユニットが化学式(2)に示す3-ヒドロキシ- $\omega$ -(4-カルボキシフェニル)吉草酸ユニットである請求項12に記載の荷電制御剤。

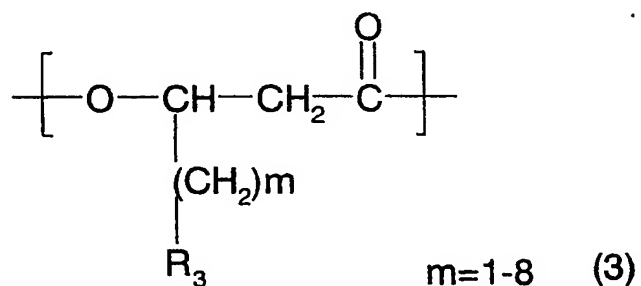
## 【化36】



( $\text{R}_2$ は、H原子、Na原子またはK原子であり、複数のユニットが存在する場合、ユニット毎に異なってもよい。)

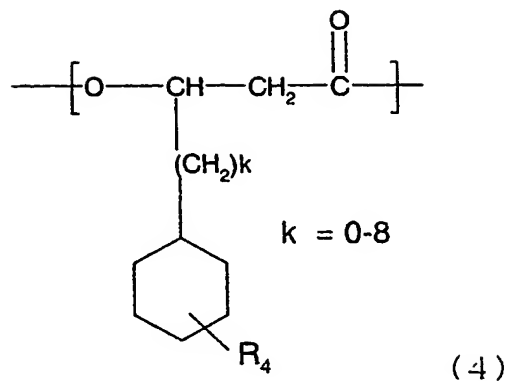
【請求項14】 前記化学式(1)に示す3-ヒドロキシ- $\omega$ -(4-カルボキシフェニル)アルカン酸ユニットに加えて、  
化学式(3):

## 【化37】



( $m$ は化学式中に示した範囲内から選ばれた整数である； $\text{R}_3$ はフェニル構造或いはチエニル構造のいずれかの環構造を有する残基を含んでいる；複数のユニットが存在する場合、 $m$ および $\text{R}_3$ は、ユニット毎に異なってもよい。)  
で示される3-ヒドロキシ- $\omega$ -置換アルカン酸ユニットもしくは、

## 【化 3 8】



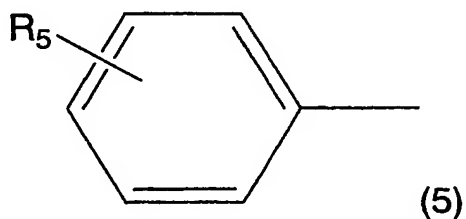
(式中、 $R_4$ はシクロヘキシル基への置換基を示し、 $R_4$ はH原子、CN基、 $\text{NO}_2$ 基、ハロゲン原子、 $\text{CH}_3$ 基、 $\text{C}_2\text{H}_5$ 基、 $\text{C}_3\text{H}_7$ 基、 $\text{CF}_3$ 基、 $\text{C}_2\text{F}_5$ 基または $\text{C}_3\text{F}_7$ 基であり、 $k$ は化学式中に示した範囲内から選ばれた整数であり、複数のユニットが存在する場合、 $R_4$ は、ユニット毎に異なってもよい。)

に示す3-ヒドロキシ- $\omega$ -シクロヘキシルアルカン酸ユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートを含有してなることを特徴とする請求項12または13に記載の荷電制御剤。

【請求項 1 5】 前記化学式(3)における $R_3$ 、すなわちフェニル構造、チエニル構造を有する残基が、化学式(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)、(13)、(14)、(15)のうちの少なくともいずれかであるポリヒドロキシアルカノエートを含有してなることを特徴とする請求項12乃至14のいずれかに記載の荷電制御剤。

ここで、化学式(5)は:

## 【化 3 9】

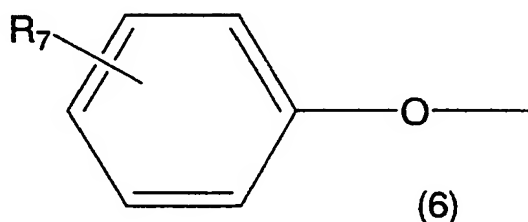


(式中、 $R_5$ は芳香環への置換基を示し、 $R_5$ はH原子、ハロゲン原子、CN基、 $\text{NO}_2$ 基、 $\text{CH}_3$ 基、 $\text{C}_2\text{H}_5$ 基、 $\text{C}_3\text{H}_7$ 基、 $\text{CH}=\text{CH}_2$ 基、 $\text{COOR}_6$ ( $R_6$ :H原

子、Na原子、K原子のいずれかを表す)、 $\text{CF}_3$ 基、 $\text{C}_2\text{F}_5$ 基または $\text{C}_3\text{F}_7$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 $\text{R}_5$ は、ユニット毎に異なってもよい。)で示される無置換または置換フェニル基の群であり、

化学式(6)は:

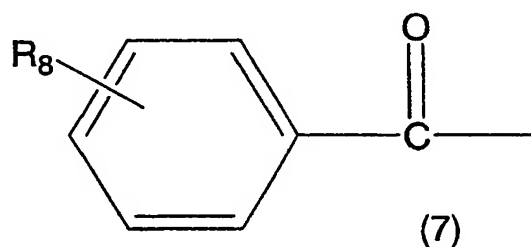
【化40】



(式中、 $\text{R}_7$ は芳香環への置換基を示し、 $\text{R}_7$ はH原子、ハロゲン原子、CN基、 $\text{NO}_2$ 基、 $\text{CH}_3$ 基、 $\text{C}_2\text{H}_5$ 基、 $\text{C}_3\text{H}_7$ 基、 $\text{SCH}_3$ 基、 $\text{CF}_3$ 基、 $\text{C}_2\text{F}_5$ 基または $\text{C}_3\text{F}_7$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 $\text{R}_7$ は、ユニット毎に異なってもよい。)で示される無置換または置換フェノキシ基の群であり、

化学式(7)は:

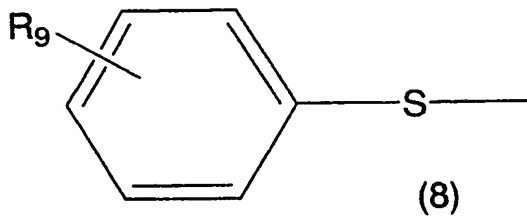
【化41】



(式中、 $\text{R}_8$ は芳香環への置換基を示し、 $\text{R}_8$ はH原子、ハロゲン原子、CN基、 $\text{NO}_2$ 基、 $\text{CH}_3$ 基、 $\text{C}_2\text{H}_5$ 基、 $\text{C}_3\text{H}_7$ 基、 $\text{CF}_3$ 基、 $\text{C}_2\text{F}_5$ 基または $\text{C}_3\text{F}_7$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 $\text{R}_8$ は、ユニット毎に異なってもよい。)で示される無置換または置換ベンゾイル基の群であり、

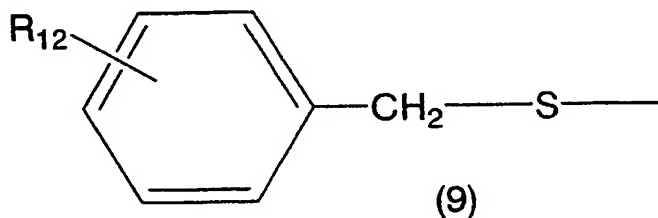
化学式(8)は:

## 【化 4 2】



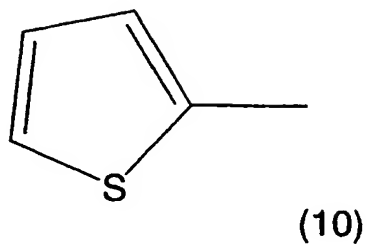
(式中、 $R_9$ は芳香環への置換基を示し、 $R_9$ はH原子、ハロゲン原子、CN基、 $\text{NO}_2$ 基、 $\text{COOR}_{10}$ 、 $\text{SO}_2\text{R}_{11}$ ( $\text{R}_{10}$ :H、Na、K、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5$ のいずれかを表し、 $\text{R}_{11}$ :OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 $\text{OCH}_3$ 、 $\text{OC}_2\text{H}_5$ のいずれかを表す)、 $\text{CH}_3$ 基、 $\text{C}_2\text{H}_5$ 基、 $\text{C}_3\text{H}_7$ 基、 $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$ 基または $(\text{CH}_3)_3\text{-C}$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 $R_9$ は、ユニット毎に異なってもよい。)で示される無置換または置換フェニルスルファニル基の群であり、化学式(9)は:

## 【化 4 3】



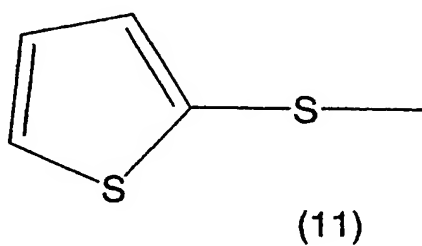
(式中、 $R_{12}$ は芳香環への置換基を示し、 $R_{12}$ はH原子、ハロゲン原子、CN基、 $\text{NO}_2$ 基、 $\text{COOR}_{13}$ 、 $\text{SO}_2\text{R}_{14}$ ( $\text{R}_{13}$ :H、Na、K、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5$ のいずれかを表し、 $\text{R}_{14}$ :OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 $\text{OCH}_3$ 、 $\text{OC}_2\text{H}_5$ のいずれかを表す)、 $\text{CH}_3$ 基、 $\text{C}_2\text{H}_5$ 基、 $\text{C}_3\text{H}_7$ 基、 $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$ 基または $(\text{CH}_3)_3\text{-C}$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 $R_{12}$ は、ユニット毎に異なってもよい。)で示される無置換または置換(フェニルメチル)スルファニル基の群であり、化学式(10)は:

【化 4 4】



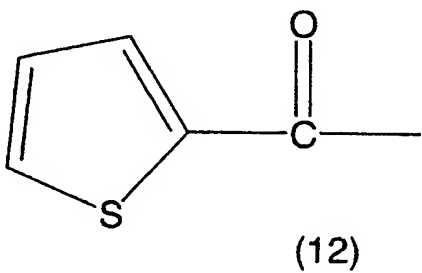
で示される 2-チエニル基であり、  
化学式(11)は:

【化 4 5】



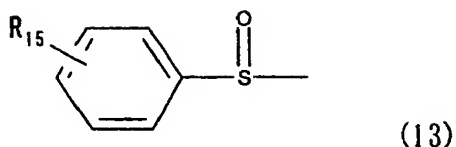
で示される 2-チエニルスルファニル基であり、  
化学式(12)は:

【化 4 6】



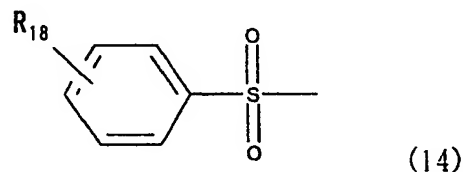
で示される 2-チエニルカルボニル基であり、  
化学式(13)は:

## 【化 4 7】



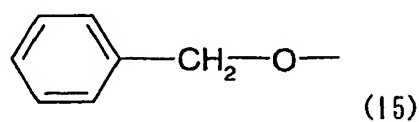
(式中、 $R_{15}$ は芳香環への置換基を示し、 $R_{15}$ はH原子、ハロゲン原子、CN基、 $NO_2$ 基、 $COOR_{16}$ 、 $SO_2R_{17}$ ( $R_{16}$ :H、Na、K、 $CH_3$ 、 $C_2H_5$ のいずれかを表し、 $R_{17}$ :OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 $OCH_3$ 、 $OC_2H_5$ のいずれかを表す)、 $CH_3$ 基、 $C_2H_5$ 基、 $C_3H_7$ 基、 $(CH_3)_2-CH$ 基または $(CH_3)_3-C$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 $R_{15}$ は、ユニット毎に異なってもよい。)で示される無置換または置換フェニルスルフィニル基の群であり、化学式(14)は:

## 【化 4 8】



(式中、 $R_{18}$ は芳香環への置換基を示し、 $R_{18}$ はH原子、ハロゲン原子、CN基、 $NO_2$ 基、 $COOR_{19}$ 、 $SO_2R_{20}$ ( $R_{19}$ :H、Na、K、 $CH_3$ 、 $C_2H_5$ のいずれかを表し、 $R_{20}$ :OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 $OCH_3$ 、 $OC_2H_5$ のいずれかを表す)、 $CH_3$ 基、 $C_2H_5$ 基、 $C_3H_7$ 基、 $(CH_3)_2-CH$ 基または $(CH_3)_3-C$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 $R_{18}$ は、ユニット毎に異なってもよい。)で示される無置換または置換フェニルスルホニル基の群であり、化学式(15)は:

## 【化 4 9】



で示される(フェニルメチル)オキシ基の群である。

【請求項 1 6】 前記粉粒体が静電荷像現像トナーである請求項12乃至15のいずれかに記載の荷電制御剤。

【請求項 1 7】 前記ポリヒドロキシアルカノエートの数平均分子量が、1,000 から1,000,000 の範囲である請求項12乃至16のいずれかに記載の荷電制御剤。

【請求項 1 8】 静電荷像現像トナーで用いられるトナーバインダーにおいて、請求項12から17の何れかに記載の荷電制御剤を含有してなることを特徴とするトナーバインダー。

【請求項 1 9】 静電荷像現像トナーにおいて、少なくとも、バインダー樹脂と着色剤と、請求項12から17の何れかに記載の荷電制御剤を含有してなることを特徴とする静電荷像現像トナー。

【請求項 2 0】 外部より帯電部材に電圧を印加して静電潜像担持体に帯電を行なう工程と、帯電された静電潜像担持体に静電荷像を形成する工程と、該静電荷像を静電荷像現像トナーにより現像してトナー像を静電潜像担持体上に形成する現像工程と、静電潜像担持体上のトナー像を被記録材へ転写する転写工程と、被記録材上のトナー像を加熱定着する定着工程とを少なくとも有する画像形成方法において、

少なくとも、バインダー樹脂と、着色剤と、請求項12乃至17のいずれかに記載の荷電制御剤を含有してなる静電荷像現像トナーを使用することを特徴とする画像形成方法。

【請求項 2 1】 外部より帯電部材に電圧を印加して静電潜像担持体に帯電を行なう工程と、帯電された静電潜像担持体に静電荷像を形成する工程と、該静電荷像を静電荷像現像トナーにより現像してトナー像を静電潜像担持体上に形成する現像工程と、静電潜像担持体上のトナー像を中間の転写体に転写する第1の転写工程と、該中間の転写体上のトナー像を被記録材に転写する第2の転写工程と、被記録材上のトナー像を加熱定着する定着工程とを少なくとも有する画像形成方法において、

少なくとも、バインダー樹脂と着色剤と、請求項12乃至17のいずれかに記載の荷電制御剤を含有してなる静電荷像現像トナーを使用することを特徴とする請求

項20に記載の画像形成方法。

【請求項 2 2】 外部より帯電部材に電圧を印加して静電潜像担持体に帯電を行なう手段と、帯電された静電潜像担持体に静電荷像を形成する手段と、該静電荷像を静電荷像現像トナーにより現像してトナー像を静電潜像担持体上に形成する現像手段と、静電潜像担持体上のトナー像を被記録材へ転写する転写手段と、被記録材上のトナー像を加熱定着する定着手段とを少なくとも有する画像形成装置において、

少なくとも、バインダー樹脂と、着色剤と、請求項12乃至17のいずれかに記載の荷電制御剤を含有してなる静電荷像現像トナーを使用することを特徴とする画像形成装置。

【請求項 2 3】 外部より帯電部材に電圧を印加して静電潜像担持体に帯電を行なう手段と、帯電された静電潜像担持体に静電荷像を形成する手段と、該静電荷像を静電荷像現像トナーにより現像してトナー像を静電潜像担持体上に形成する現像手段と、静電潜像担持体上のトナー像を中間の転写体に転写する第1の転写手段と、該中間の転写体上のトナー像を被記録材に転写する第2の転写手段と、被記録材上のトナー像を加熱定着する定着手段とを少なくとも有する画像形成装置において、

少なくとも、バインダー樹脂と着色剤と、請求項12乃至17のいずれかに記載の荷電制御剤を含有してなる静電荷像現像トナーを使用することを特徴とする請求項22記載の画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規なポリヒドロキシアルカノエート(以下、PHAと略す)及びその製造方法に関する。詳しくは、親水基を有するポリヒドロキシアルカノエート共重合体及びその製造方法に関する。

【0002】

また、本発明は、電子写真法、静電記録法、磁気記録法等を利用した記録方法に用いられる荷電制御剤、トナーバインダー、静電荷像現像トナー、該トナーを

使用する画像形成方法、及びその画像形成装置に関する。特には、予め静電潜像担持体(以下、単に像担持体と呼ぶ)上にトナー像を形成後、被転写材上に転写させて画像を形成する、複写機、プリンター、ファックス等の電子写真、静電記録、静電印刷に用いられる荷電制御剤、トナーバインダー、静電荷像現像トナー、該トナーを使用する画像形成方法、及びその画像形成装置に関する。更に詳しくは、人体/環境に対してより安全性の高い負帯電性の電荷制御剤、それを用いたトナーバインダー、静電荷像現像トナー、該トナーを使用する画像形成方法、及びその画像形成装置に関する。

### 【0003】

#### 【背景技術】

(トナーの背景技術一般)

従来、電子写真法としては多数の方法が知られているが、一般的には、光導電性物質を利用し、種々の手段によって像担持体(感光体)上に電氣的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーで現像して可視像とし、必要に応じて紙等の被転写材にトナー像を転写した後、熱及び/または圧力等により被転写材上にトナー画像を定着して複写物を得るものである。電氣的潜像を可視化する方法としては、カスケード現像法、磁気ブラシ現像法、加圧現像方法等が知られている。更には、磁性トナーと中心に磁極を配した回転現像スリーブを用いて、現像スリーブ上から感光体上へと磁性トナーを磁界にて飛翔させる方法も用いられている。

### 【0004】

静電潜像を現像する際に用いられる現像方式には、トナーとキャリアとからなる二成分系現像剤を使用する二成分現像方式と、キャリアを使用しないトナーのみからなる一成分系現像剤を用いる一成分現像方式とがある。

### 【0005】

ここで、一般にトナーと称される着色微粒子は、バインダー樹脂と着色材とを必須成分とし、その他必要に応じ磁性粉等から構成されている。トナーに電荷を付与する方法としては、荷電制御剤を用いることなくバインダー樹脂そのものの帯電特性を利用することもできるが、それでは帯電の経時安定性、耐湿性が劣り良好な画質を得ることが出来ない。従って通常トナーの電荷保持、荷電制御の目

的で荷電制御剤が加えられる。

#### 【0006】

今日、当該技術分野で知られている公知の荷電制御剤としては、例えば、負摩擦帯電性としては、アゾ染料金属錯体、芳香族ジカルボン酸の金属錯体、サリチル酸誘導体の金属錯体等がある。また、正荷電制御剤としてはニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、各種4級アンモニウム塩ジブチル錫オキサイド等の有機スズ化合物等が知られているが、これらを荷電制御剤として含有したトナーは、その組成によっては帯電性、経時安定性等トナーに要求される品質特性を必ずしも十分に満足させるものではない場合がある。

#### 【0007】

例えば負荷電制御剤として知られるアゾ染料金属錯体を含有したトナーは、帯電量の高さについては一応の水準を有するものの、アゾ染料金属錯体は低分子の結晶であるため、組み合わせるバインダー樹脂の種類によっては分散性が劣る場合がある。その場合はバインダー樹脂中に負荷電制御剤が均一に分布せず、得られたトナーの帯電量分布も極めてシャープさに欠けるものであり、得られる画像は階調が低く画像形成能に劣るものである。更に、アゾ染料金属錯体は固有の色調をもつため、黒を中心とした限定された色相のトナーにのみ使用されているのが現状であり、カラートナーとして使用する場合には、色調に対する要求性の高い画像を得るために必要とされる着色剤の鮮明さを有しないという点が大きな課題である。

#### 【0008】

また、無色に近い負荷電制御剤の例として芳香族ジカルボン酸の金属錯体が挙げられるが、やはり完全な無色ではないという点、及び低分子の結晶であるゆえの低分散性が問題となる場合がある。

#### 【0009】

一方、正帯電制御剤として知られるニグロシン系染料や、トリフェニルメタン系染料は、それ自体着色しているため、黒を中心とした限定された色相のトナーにのみ使用されているのが現状であり、また、トナーの連続複写に対する経時安定性が良好でない場合がある。また、従来の4級アンモニウム塩は、トナー化し

た場合耐湿性が不十分である場合があり、その場合は経時安定性が劣り、繰り返し使用で良質な画像を与えない場合がある。

#### 【0 0 1 0】

また近年、環境保護の観点からも、廃棄物の削減と廃棄物の安全性の向上が世界的に問題視されている。このような問題は、電子写真の分野においても同様である。すなわち、イメージング装置の広い普及にともない、印刷された用紙、使用済みの廃トナー、複写紙の廃棄量が年ごとに増大しており、地球環境の保全の見地から、そのような廃棄物の安全性も重要な課題である。

#### 【0 0 1 1】

このような点を考慮して高分子系の荷電制御剤が検討されている。例えば、U S P 4480021、U S P 4442189、U S P 4925765(以上、特許文献1～3)、特開昭60-108861号公報、特開昭61-3149号公報、特開昭63-38958号公報、特開昭63-88564号公報(以上、特許文献4～7)などの化合物が挙げられる。更に、一般にトナーに負帯電性を発揮させる場合の高分子荷電制御剤としては、スチレン及び/または $\alpha$ -メチルスチレンと、スルホン酸基を有するアルキル(メタ)アクリレートエステル或いはアルキル(メタ)アクリレートアミドとの共重合体(特開平7-72658号公報、特開平8-179564号公報、特許2114410号公報、特許2623684号公報、特許2807795号公報；以上、特許文献8～12)が用いられる例が多い。このような材料は、無色である点では有利であるが、目的とする帯電量を得るためには大量の添加が必要となる。

#### 【0 0 1 2】

この様に、これらの化合物は荷電制御剤としての十分な性能を有しておらず、帯電量、帯電の立ち上がり特性、経時安定性、環境安定性等に課題がある。また機能面のみならず、人体および環境に与える影響を考えた場合、合成に用いる化合物や有機溶媒についても、より安全な化合物、より安全かつ温和な合成プロセス、有機溶媒の使用量の低減等を実現可能な荷電制御剤が強く望まれる。

#### 【0 0 1 3】

(ポリヒドロキシアルカノエート(PHA)について)

環境保護の観点から、微生物等の作用により経時的に分解可能な樹脂、すなわ

ち、生分解性の樹脂の開発が進められており、例えば、多くの微生物がポリエステル構造を有する生分解性樹脂(ポリヒドロキシアルカノエート:以下PHAと略記する)を生産し、菌体内に蓄積することが報告されている(「生分解性プラスチックハンドブック」、生分解性プラスチック研究会編、(株)エヌ・ティー・エス発行、P178-197、1995)。このようなPHAは、その生産に用いる微生物の種類や培地組成、培養条件等により、様々な組成や構造のものとなり得ることが知られており、これまで主に、物性の改良という観点から、産生されるPHAの組成や構造の制御に関する研究がなされてきた。

#### 【0014】

[1]まず、3-ヒドロキシ酪酸(以下、3HBと略す)をはじめとする比較的簡単な構造のモノマーユニットを重合させたPHAの生合成としては、次のものが挙げられる。

#### 【0015】

(a) 3HBと3-ヒドロキシ吉草酸(以下3HV)を含むもの

特公平6-15604号公報、特公平7-14352号公報、特公平8-19227号公報等；  
特開平5-7492号公報(以上、特許文献13~16)

(b) 3HBと3-ヒドロキシヘキサノ酸(以下3HHx)を含むもの

特開平5-93049号公報、及び特開平7-265065号公報(以上、特許文献17~18)

(c) 3HBと4-ヒドロキシ酪酸(以下4HB)を含むもの

特開平9-191893号公報(特許文献19)

(d) 炭素数6から12までの3-ヒドロキシアルカノエートを含むもの

特許第2642937号公報(特許文献20)

(e) 単一の脂肪酸を炭素源とした生合成。生産物は(d)とほぼ同様

Appl. Environ. Microbiol, 58(2), 746(1992)(非特許文献1)

等が挙げられる。これらはいずれも微生物による炭化水素等の $\beta$ 酸化や糖からの脂肪酸合成により合成された、いずれも側鎖にアルキル基を有するモノマーユニットからなるPHA、即ち、「usual PHA」である。

#### 【0016】

こうしたPHAの応用については、特に医用材料の分野ではすでにかんりの実績がある。農業の分野でも、マルチファイル、園芸資材等に、そして徐放性の農薬、肥料等に生分解性樹脂が用いられている。レジャー産業の分野でも、釣り糸、釣り用品、ゴルフ用品等に生分解性樹脂が用いられている。

#### 【0017】

しかしながら、プラスチックとしての幅広い応用を考えた場合、物性的に未だ十分であるとは言えないのが現状である。PHAの利用範囲をさらに拡大していくためには、物性の改良をより幅広く検討していくことが重要であり、そのためにはさらに多様な構造のモノマーユニットを含むPHAの開発、探索が必須である。一方、置換基を側鎖に導入したタイプのPHA「unusual PHA」は、導入した置換基を所望とする特性等に応じて選択することで、導入した置換基の特性等に起因する、極めて有用な機能や特性を具備した「機能性ポリマー」としての展開も期待できる。すなわち、そのような機能性と生分解性とを両立可能であるような優れたPHAの開発、探索もまた重要な課題である。置換基の例としては、芳香環を含むもの(フェニル基、フェノキシ基、など)や、不飽和炭化水素、エステル基、アリル基、シアノ基、ハロゲン化炭化水素、エポキシドなどが挙げられる。これらの中でも、特に、芳香環を有するPHAの研究が盛んになされている。

#### 【0018】

(a)フェニル基もしくはその部分置換体を含むもの

Makromol. Chem., 191, 1957-1965(1990)及びMacromolecules, 24, 5256-5260(1991)(以上、非特許文献2～3)には、5-フェニル吉草酸を基質として、シュードモナス オレオボランス(*Pseudomonas oleovorans*)が3-ヒドロキシ-5-フェニル吉草酸をユニットとして含むPHAを生産することが報告されている。

#### 【0019】

Macromolecules, 29, 1762-1766(1996)(非特許文献4)には、5-(4'-トリル)吉草酸を基質として、シュードモナス オレオボランス(*Pseudomonas oleovorans*)が3-ヒドロキシ-5-(4'-トリル)吉草酸をユニットとして含むPHAを生産することが報告されている。

## 【0020】

Macromolecules, 32, 2889-2895(1999) (非特許文献5)には、5-(2', 4'-ジニトロフェニル)吉草酸を基質として、シュードモナス オレオボランス(*Pseudo monas oleovorans*)が3-ヒドロキシ-5-(2', 4'-ジニトロフェニル)吉草酸及び3-ヒドロキシ-5-(4'-ニトロフェニル)吉草酸をユニットとして含むPHAを生産することが報告されている。

## 【0021】

(b) フェノキシ基もしくはその部分置換体を含むもの

Macromol. Chem. Phys., 195, 1665-1672(1994) (非特許文献6)には、11-フェノキシウンデカン酸を基質として、シュードモナス オレオボランス(*Pseudo monas oleovorans*)が3-ヒドロキシ-5-フェノキシ吉草酸と3-ヒドロキシ-9-フェノキシノナン酸のPHAコポリマーを生産することが報告されている。

## 【0022】

特許第2989175号公報(特許文献21)には、3-ヒドロキシ、5-(モノフルオロフェノキシ)ペンタノエート(3H5(MFP)P)ユニットあるいは3-ヒドロキシ、5-(ジフルオロフェノキシ)ペンタノエート(3H5(DFP)P)ユニットからなるホモポリマー、少なくとも3H5(MFP)Pユニットあるいは3H5(DFP)Pユニットを含有するコポリマー；これらのポリマーを合成するシュードモナス・プチダ；シュードモナス属を用いた前記のポリマーの製造法に関する発明が開示されており、その効果として、置換基をもつ長鎖脂肪酸を資化して、側鎖末端が1から2個のフッ素原子が置換したフェノキシ基をもつポリマーを合成することができ、融点が高く良い加工性を保持しながら、立体規則性、撥水性を与えることができるとしている。

## 【0023】

このようなフッ素基置換体以外に、シアノ基やニトロ基の置換体の研究もなされている。

## 【0024】

Can. J. Microbiol., 41, 32-43(1995)及び Polymer International, 39, 205-213(1996) (以上、非特許文献7～8)には、シュードモナス オレオボランス(

*Pseudomonas oleovorans*) A T C C 29347株及びシュードモナス プチダ(*Pseudomonas putida*) K T 2442株を用いて、オクタン酸とp-シアノフェノキシヘキサン酸或いはp-ニトロフェノキシヘキサン酸を基質として、3-ヒドロキシ-p-シアノフェノキシヘキサン酸或いは3-ヒドロキシ-p-ニトロフェノキシヘキサン酸をモノマーユニットとして含むPHAの生産が報告されている。

#### 【0025】

これらの報告は側鎖がアルキル基である一般的なPHAとは異なり、いずれもPHAの側鎖に芳香環を有しており、それに由来する物性を有するポリマーを得る上で有益である。

#### 【0026】

また新たなカテゴリーとして、単に物性の変化に留まらず、側鎖に適当な官能基を有するPHAを生産し、その官能基を利用して新たな機能を生み出そうとする研究も行なわれている。

#### 【0027】

Polymer, 41, 1703-1709(2000)(非特許文献9)には、10-ウンデセン酸を基質として、側鎖末端に不飽和結合を有する3-ヒドロキシアルケン酸をモノマーユニットとして含むPHAを生産した後、過マンガン酸カリウムを用いた酸化反応により合成した側鎖末端にジオールを有する3-ヒドロキシアルカン酸がメタノール、アセトン-水(80/20, v/v)混合溶媒、ジメチルスルホキシド等の極性溶媒に可溶化し、クロロホルム、テトラヒドロフラン、アセトン等の非極性溶媒に不溶化するといった溶媒への溶解性が変化したことが報告されている。

#### 【0028】

Macromolecular chemistry, 4, 289-293(2001)(非特許文献10)には、10-ウンデセン酸を基質として、3-ヒドロキシ-10-ウンデセン酸をモノマーユニットとして含むPHAを生産した後、過マンガン酸カリウムを用いた酸化開裂反応により合成した3-ヒドロキシ-9-カルボキシノナン酸をモノマーユニットとして含むPHAについて、その分解速度の向上が認められたことが報告されている。

#### 【0029】

しかしながら、上記の報告では、側鎖末端にカルボキシル基を有するモノマー

ユニットと側鎖に直鎖アルキル基を有するモノマーユニットとからなるPHA (usual PHA)との共重合体とのものであった。そのため、このポリマーは、ガラス転移温度が低い等の問題点があった。

#### 【0030】

一方、側鎖に芳香環を有するポリマーは、熱的安定性を有しており、カルボキシフェニルユニットを有するポリマーも同様に、高い熱的安定性を期待することができるだけでなく、様々な応用に耐え得る活性基であるカルボキシル基を有しており、機能材料としての応用を考える上で、非常に有用であると考えられる。

#### 【0031】

(生分解樹脂のトナーへの応用)

電子写真の分野においても、特にトナーの製造においてバインダー樹脂への生分解性樹脂の応用が提案されている。例えば、USP 5004664(特許文献22)には生分解性樹脂、特にポリヒドロキシ酪酸、ポリヒドロキシ吉草酸、これらの共重合体あるいはブレンド体をその組成物としてなるトナーが開示されている。また、特開平6-289644号公報(特許文献23)には、少なくともバインダー樹脂が、植物系ワックスと、生分解性樹脂(例えば、微生物生産のポリエステル、植物-または動物-由来の天然高分子材料等)とを含有し、前記植物系ワックスが、前記バインダー樹脂中に5~50質量%の量で添加されていることを特徴とする、特に熱ロール定着用の電子写真用トナーが開示されている。

#### 【0032】

また、特開平7-120975号公報(特許文献24)には、乳酸系樹脂をバインダー樹脂として含有することを特徴とする電子写真用トナーが開示されている。さらに、特開平9-274335号公報(特許文献25)には、乳酸及び3官能以上のオキシカルボン酸を含有する組成物を脱水重縮合して得られたポリエステル樹脂及び着色剤を含有することを特徴とする静電荷像現像用トナーが開示されている。

#### 【0033】

また、特開平8-262796号公報(特許文献26)には、バインダー樹脂及び着色剤を含む電子写真用トナーであって、前記バインダー樹脂が生分解性樹脂(例えば、脂肪族ポリエステル樹脂等)よりなり、そして前記着色剤が非水溶性色素より

なることを特徴とする電子写真用トナーが開示されている。さらに、特開平 9-2 81746号公報(特許文献27)には、ポリ乳酸を 3 官能以上の多価イソシアナートにより架橋して得られるウレタン化ポリエステル樹脂及び着色剤を含有することを特徴とする静電荷像現像用トナーが開示されている。

#### 【0 0 3 4】

以上説明した電子写真用トナーのいずれについても、そのバインダー樹脂として生分解性樹脂を使用しており、環境の保全等に寄与する効果があると理解される。

#### 【0 0 3 5】

しかしながら、荷電制御剤に生分解性樹脂を使用している例の報告は未だ知られておらず、環境の保全等への寄与についてはさらなる向上の余地がある。

#### 【0 0 3 6】

なお、本願発明では特開2001-288256号公報(特許文献28)に記載の微生物が用いられる。また、本願発明に関連する技術としては、他に炭素-炭素の二重結合を、酸化剤により、酸化開裂してカルボン酸を得る技術に関するもの(特許文献29、非特許文献11~14)がある。

#### 【0 0 3 7】

- 【特許文献 1】 米国特許第4480021号公報
- 【特許文献 2】 米国特許第4442189号公報
- 【特許文献 3】 米国特許第4925765号公報
- 【特許文献 4】 特開昭60-108861号公報
- 【特許文献 5】 特開昭61-3149号公報
- 【特許文献 6】 特開昭63-38958号公報
- 【特許文献 7】 特開昭63-88564号公報
- 【特許文献 8】 特開平 7-72658号公報
- 【特許文献 9】 特開平 8-179564号公報
- 【特許文献 1 0】 特許2114410号公報
- 【特許文献 1 1】 特許2623684号公報
- 【特許文献 1 2】 特許2807795号公報

- 【特許文献 1 3】 特公平 6 -15604号公報
- 【特許文献 1 4】 特公平 7 -14352号公報
- 【特許文献 1 5】 特公平 8 -19227号公報
- 【特許文献 1 6】 特開平 5 -7492号公報
- 【特許文献 1 7】 特開平 5 -93049号公報
- 【特許文献 1 8】 特開平 7 -265065号公報
- 【特許文献 1 9】 特開平 9 -191893号公報
- 【特許文献 2 0】 特許第2642937号公報
- 【特許文献 2 1】 特許第2989175号公報
- 【特許文献 2 2】 米国特許第5004664号公報
- 【特許文献 2 3】 特開平 6 -289644号公報
- 【特許文献 2 4】 特開平 7 -120975号公報
- 【特許文献 2 5】 特開平 9 -274335号公報
- 【特許文献 2 6】 特開平 8 -262796号公報
- 【特許文献 2 7】 特開平 9 -281746号公報
- 【特許文献 2 8】 特開2001-288256号公報
- 【特許文献 2 9】 特開昭59-190945号公報
- 【非特許文献 1】 Appl. Environ. Microbiol, 58( 2 ), 746(1992)
- 【非特許文献 2】 Makromol. Chem., 191, 1957-1965(1990)
- 【非特許文献 3】 Macromolecules, 24, 5256-5260(1991)
- 【非特許文献 4】 Macromolecules, 29, 1762-1766(1996)
- 【非特許文献 5】 Macromolecules, 32, 2889-2895(1999)
- 【非特許文献 6】 Macromol. Chem. Phys., 195, 1665-1672(1994)
- 【非特許文献 7】 Can. J. Microbiol., 41, 32-43(1995)
- 【非特許文献 8】 Polymer International, 39, 205-213(1996)
- 【非特許文献 9】 Polymer, 41, 1703-1709(2000)
- 【非特許文献 1 0】 Macromolecular chemistry, 4, 289-293(2001)
- 【非特許文献 1 1】 J. Chem. Soc., Perkin. Trans. 1, 806(1973)
- 【非特許文献 1 2】 Org. Synth., 4, 698(1963)

【非特許文献 1 3】 J. Org. Chem., 46, 19(1981)

【非特許文献 1 4】 J. Am. Chem. Soc., 81, 4273(1959)

【0 0 3 8】

【発明が解決しようとする課題】

従来報告されている、これらビニル基を有するポリエステルを化学的に反応・処理して得られるポリエステルは、様々な機能を付与することは可能であるものの、側鎖に中・長鎖のアルキル鎖を有していることにより、熱的性質は必ずしも好ましいものではない。即ち、ガラス転移温度や融点が低く、成形物やフィルムとしての応用範囲を著しく狭める結果となっている。

【0 0 3 9】

一方、側鎖に芳香環を有するポリエステルは、既に述べたように、一般的に、融点が高く、成形物やフィルムとしての応用範囲も広いという特色を有している。しかしながら、様々な応用に耐え得る官能基で置換された芳香環を含むユニットを有するポリヒドロキシアлкаノエート型ポリエステルは上に述べたような例があるのみで、更なる機能性のポリヒドロキシアлкаノエート型ポリエステルが求められていた。

【0 0 4 0】

本発明は前記の課題を解決するもので、本発明の目的は、様々な応用に耐え得る官能基であるカルボキシル基を置換された芳香環に含むユニットを有するポリヒドロキシアлкаノエート型ポリエステルそのもの、及びその製造方法を提供することにある。

【0 0 4 1】

また、本発明は前記の課題を解決すべく、機能面においては環境の保全等への寄与がより高く、かつ高性能(高帯電量、帯電の立ち上がりが早い、経時安定性に優れる、環境安定性が高い)で分散性の改良された負帯電性の荷電制御剤、該荷電制御剤を含有してなるトナーバインダー、該荷電制御剤を含有してなる静電荷像現像トナー、さらには該静電荷像現像トナーを用いた画像形成方法ならびに画像形成装置を提供するものである。

【0 0 4 2】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の課題を解決すべく、鋭意研究を進めたところ、ビニルフェニル構造を有するユニットを含むポリヒドロキシアлкаノエート型のポリエステルに目的に応じた化合物を反応させることにより様々な応用に耐え得る官能基であるカルボキシル基で置換された芳香環を含むユニットを有するポリヒドロキシアлкаノエート型ポリエステルを創製し得ることを見出した。

## 【0043】

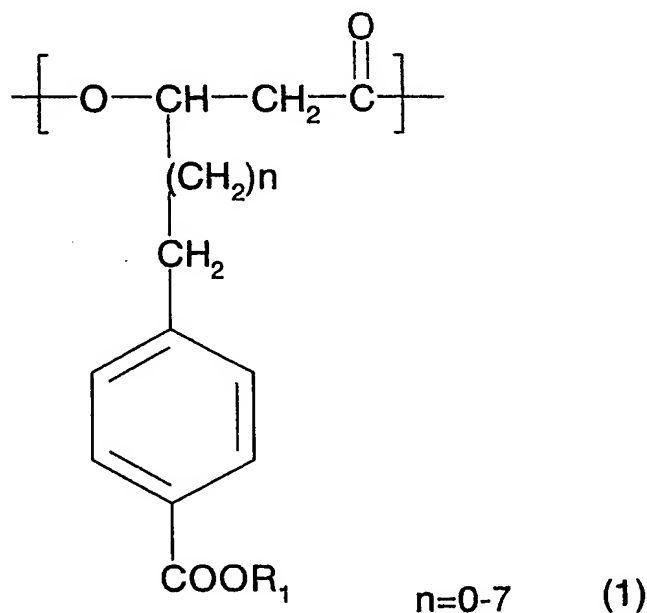
また、本発明者らは上記目的を達成すべく鋭意検討を行なった結果、上記のポリヒドロキシアлкаノエートが荷電制御剤としてきわめて優れた特性を有し、かつ、人体や環境に対する安全性が高いことを見出し、さらには、該荷電制御剤を含有する静電荷像現像用トナー及び該静電荷像現像用トナーを一定の現像システムを有する画像形成装置に使用した場合に著しい効果があることを見出した。すなわち、本発明の概要は、以下の通りである。

## 【0044】

[1]化学式(1):

## 【0045】

【化50】



## 【0046】

( $n$ は化学式中に示した範囲内から選ばれた整数である； $R_1$ は、H原子、Na原子またはK原子である；複数のユニットが存在する場合、 $n$ および $R_1$ は、ユニット毎に異なってもよい。)

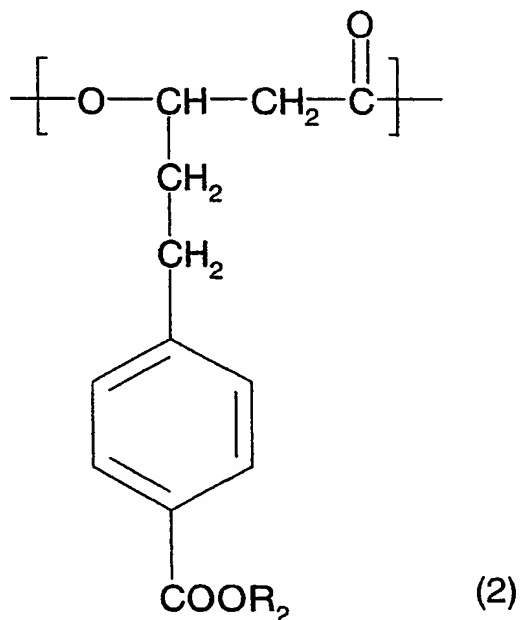
に示す3-ヒドロキシ- $\omega$ -(4-カルボキシフェニル)アルカン酸ユニットを分子中に1ユニット以上含むことを特徴とするポリヒドロキシアルカノエート。

【0047】

[2]前記化学式(1)に示す3-ヒドロキシ- $\omega$ -(4-カルボキシフェニル)アルカン酸ユニットが、化学式(2)：

【0048】

【化51】



【0049】

( $R_2$ は、H原子、Na原子またはK原子であり、複数のユニットが存在する場合、ユニット毎に異なってもよい。)

に示す3-ヒドロキシ- $\omega$ -(4-カルボキシフェニル)吉草酸ユニットである前記[1]に記載のポリヒドロキシアルカノエート。

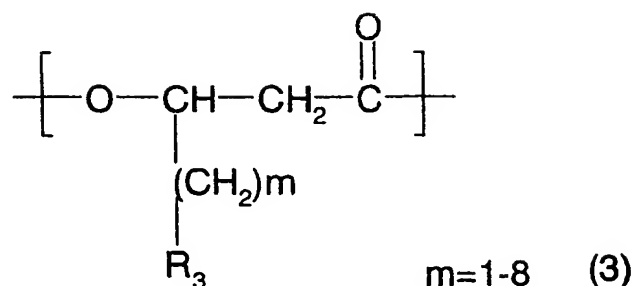
【0050】

[3]前記化学式(1)に示す3-ヒドロキシ- $\omega$ -(4-カルボキシフェニル)アルカン酸ユニット以外に

化学式(3):

【0051】

【化52】



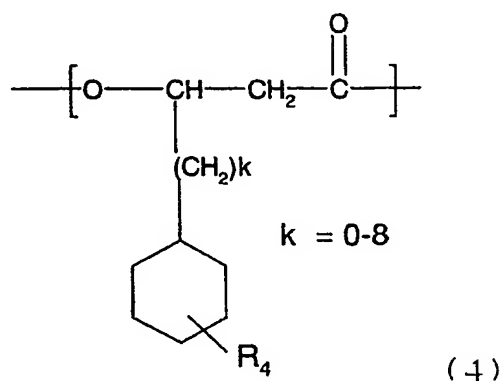
【0052】

(mは化学式中に示した範囲内から選ばれた整数である；R<sub>3</sub>はフェニル構造或いはチエニル構造のいずれかの環構造を有する残基を含んでいる；複数のユニットが存在する場合、mおよびR<sub>3</sub>は、ユニット毎に異なってもよい。)

で示される3-ヒドロキシ-ω-置換アルカン酸ユニットもしくは、

【0053】

【化53】



【0054】

(式中、R<sub>4</sub>はシクロヘキシル基への置換基を示し、R<sub>4</sub>はH原子、CN基、NO<sub>2</sub>基、ハロゲン原子、CH<sub>3</sub>基、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>基、C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>基、CF<sub>3</sub>基、C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>基またはC<sub>3</sub>F<sub>7</sub>基であり、kは化学式中に示した範囲内から選ばれた整数であり、複数のユニットが存在する場合、R<sub>4</sub>は、ユニット毎に異なってもよい。)

に示す3-ヒドロキシ-ω-シクロヘキシルアルカン酸ユニットの少なくとも何れ

か一つを含むことを特徴とする前記[1]または[2]に記載のポリヒドロキシアлкаノエート。

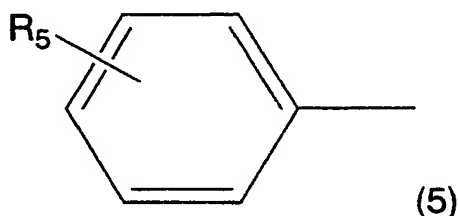
【0055】

[4]前記化学式(3)における $R_3$ 、すなわちフェニル構造、チエニル構造を有する残基が、化学式(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)、(13)、(14)、(15)のいずれかのうちの少なくともいずれかであることを特徴とする、前記[1]～[3]のいずれかに記載のポリヒドロキシアлкаノエート。

ここで、化学式(5)は:

【0056】

【化54】



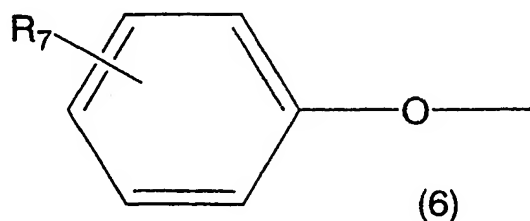
【0057】

(式中、 $R_5$ は芳香環への置換基を示し、 $R_5$ はH原子、ハロゲン原子、CN基、 $NO_2$ 基、 $CH_3$ 基、 $C_2H_5$ 基、 $C_3H_7$ 基、 $CH=CH_2$ 基、 $COOR_6$ ( $R_6$ :H原子、Na原子、K原子のいずれかを表す)、 $CF_3$ 基、 $C_2F_5$ 基または $C_3F_7$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 $R_5$ は、ユニット毎に異なってもよい。)で示される無置換または置換フェニル基の群であり、

化学式(6)は:

【0058】

【化55】

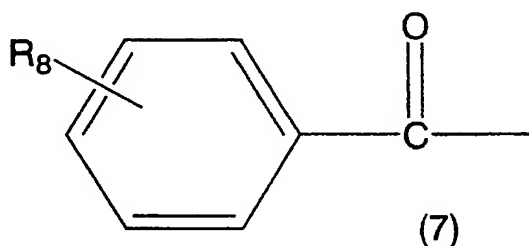


## 【0059】

(式中、 $R_7$ は芳香環への置換基を示し、 $R_7$ はH原子、ハロゲン原子、CN基、 $\text{NO}_2$ 基、 $\text{CH}_3$ 基、 $\text{C}_2\text{H}_5$ 基、 $\text{C}_3\text{H}_7$ 基、 $\text{SCH}_3$ 基、 $\text{CF}_3$ 基、 $\text{C}_2\text{F}_5$ 基または $\text{C}_3\text{F}_7$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 $R_7$ は、ユニット毎に異なってもよい。)で示される無置換または置換フェノキシ基の群であり、化学式(7)は:

## 【0060】

## 【化56】

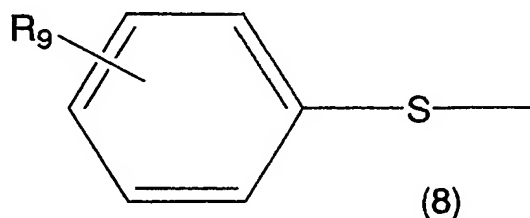


## 【0061】

(式中、 $R_8$ は芳香環への置換基を示し、 $R_8$ はH原子、ハロゲン原子、CN基、 $\text{NO}_2$ 基、 $\text{CH}_3$ 基、 $\text{C}_2\text{H}_5$ 基、 $\text{C}_3\text{H}_7$ 基、 $\text{CF}_3$ 基、 $\text{C}_2\text{F}_5$ 基または $\text{C}_3\text{F}_7$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 $R_8$ は、ユニット毎に異なってもよい。)で示される無置換または置換ベンゾイル基の群であり、化学式(8)は:

## 【0062】

## 【化57】



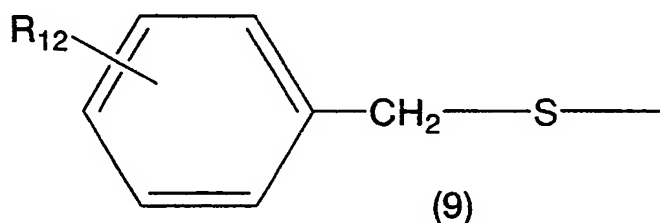
## 【0063】

(式中、 $R_9$ は芳香環への置換基を示し、 $R_9$ はH原子、ハロゲン原子、CN基、 $\text{NO}_2$ 基、 $\text{COOR}_{10}$ 、 $\text{SO}_2\text{R}_{11}$ ( $\text{R}_{10}$ :H、Na、K、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5$ のいずれか

を表し、 $R_{11}$ : OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 $CH_3$ 、 $C_2H_5$ のいずれかを表す)、 $CH_3$ 基、 $C_2H_5$ 基、 $C_3H_7$ 基、 $(CH_3)_2-CH$ 基または $(CH_3)_3-C$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 $R_9$ は、ユニット毎に異なってもよい。)で示される無置換または置換フェニルスルファニル基の群であり、化学式(9)は:

【0064】

【化58】



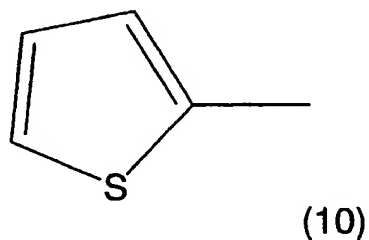
【0065】

(式中、 $R_{12}$ は芳香環への置換基を示し、 $R_{12}$ はH原子、ハロゲン原子、CN基、 $NO_2$ 基、 $COOR_{13}$ 、 $SO_2R_{14}$ ( $R_{13}$ : H、Na、K、 $CH_3$ 、 $C_2H_5$ のいずれかを表し、 $R_{14}$ : OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 $CH_3$ 、 $C_2H_5$ のいずれかを表す)、 $CH_3$ 基、 $C_2H_5$ 基、 $C_3H_7$ 基、 $(CH_3)_2-CH$ 基または $(CH_3)_3-C$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 $R_{12}$ は、ユニット毎に異なってもよい。)で示される無置換または置換(フェニルメチル)スルファニル基の群であり、

化学式(10)は:

【0066】

【化59】

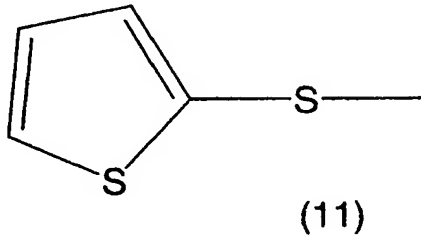


【0067】

で示される 2-チエニル基であり、  
化学式(11)は:

【0068】

【化60】

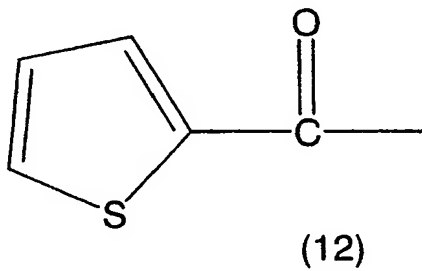


【0069】

で示される 2-チエニルスルファニル基であり、  
化学式(12)は:

【0070】

【化61】

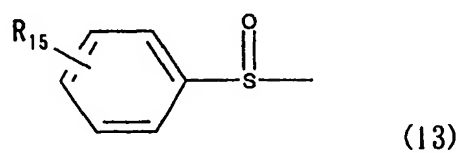


【0071】

で示される 2-チエニルカルボニル基であり、  
化学式(13)は:

【0072】

【化62】

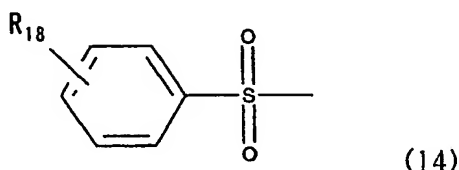


## 【0073】

(式中、 $R_{15}$ は芳香環への置換基を示し、 $R_{15}$ はH原子、ハロゲン原子、CN基、 $NO_2$ 基、 $COOR_{16}$ 、 $SO_2R_{17}$ ( $R_{16}$ :H、Na、K、 $CH_3$ 、 $C_2H_5$ のいずれかを表し、 $R_{17}$ :OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 $OCH_3$ 、 $OC_2H_5$ のいずれかを表す)、 $CH_3$ 基、 $C_2H_5$ 基、 $C_3H_7$ 基、 $(CH_3)_2-CH$ 基または $(CH_3)_3-C$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 $R_{15}$ は、ユニット毎に異なってもよい。)で示される無置換または置換フェニルスルフィニル基の群であり、化学式(14)は:

## 【0074】

## 【化63】

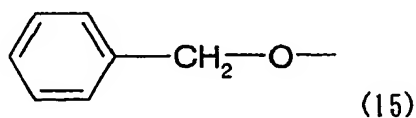


## 【0075】

(式中、 $R_{18}$ は芳香環への置換基を示し、 $R_{18}$ はH原子、ハロゲン原子、CN基、 $NO_2$ 基、 $COOR_{19}$ 、 $SO_2R_{20}$ ( $R_{19}$ :H、Na、K、 $CH_3$ 、 $C_2H_5$ のいずれかを表し、 $R_{20}$ :OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 $OCH_3$ 、 $OC_2H_5$ のいずれかを表す)、 $CH_3$ 基、 $C_2H_5$ 基、 $C_3H_7$ 基、 $(CH_3)_2-CH$ 基または $(CH_3)_3-C$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 $R_{18}$ は、ユニット毎に異なってもよい。)で示される無置換または置換フェニルスルホニル基の群であり、化学式(15)は:

## 【0076】

## 【化64】



## 【0077】

で示される(フェニルメチル)オキシ基の群である。

【0078】

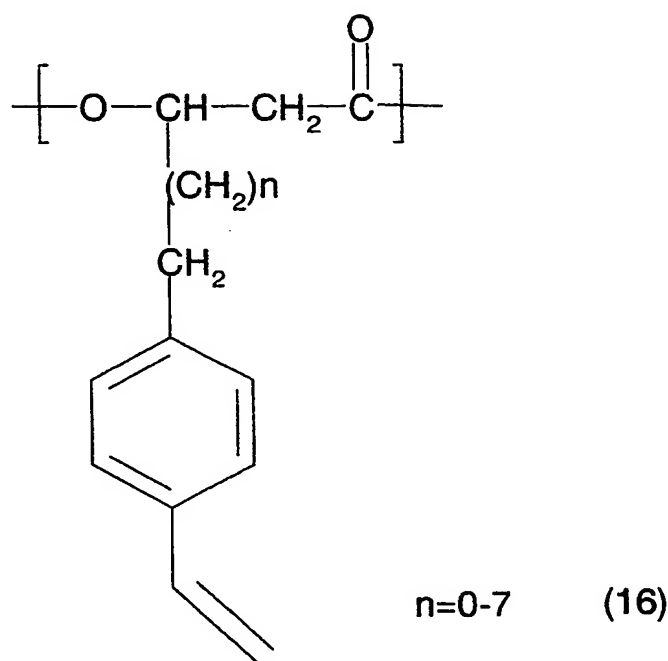
[5]前記ポリヒドロキシアルカノエートの数平均分子量は、1000～1000000の範囲に選択されることを特徴とする前記[1]～[4]のいずれかに記載のポリヒドロキシアルカノエート。

【0079】

[6]化学式(16):

【0080】

【化65】

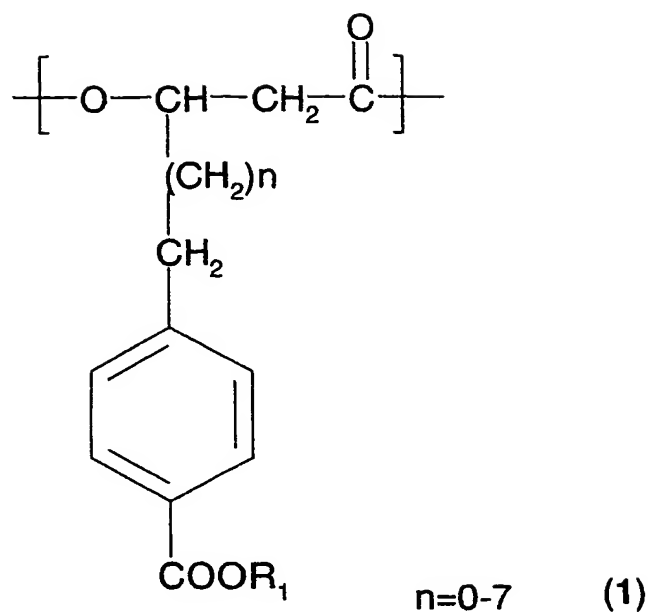


【0081】

(式中、nは、0～7の範囲内から選ばれた整数であり、複数のユニットが存在する場合、ユニット毎に異なってもよい。)に示す3-ヒドロキシ- $\omega$ -(4-ビニルフェニル)アルカン酸ユニットを原料として、化学式(16)に示されるポリヒドロキシアルカノエートの二重結合部分を酸化開裂することで、  
化学式(1):

【0082】

## 【化 6 6】



## 【0083】

(nは化学式中に示した範囲内から選ばれた整数である；R<sub>1</sub>は、H原子、Na原子またはK原子である；複数のユニットが存在する場合、nおよびR<sub>1</sub>は、ユニット毎に異なってもよい。)

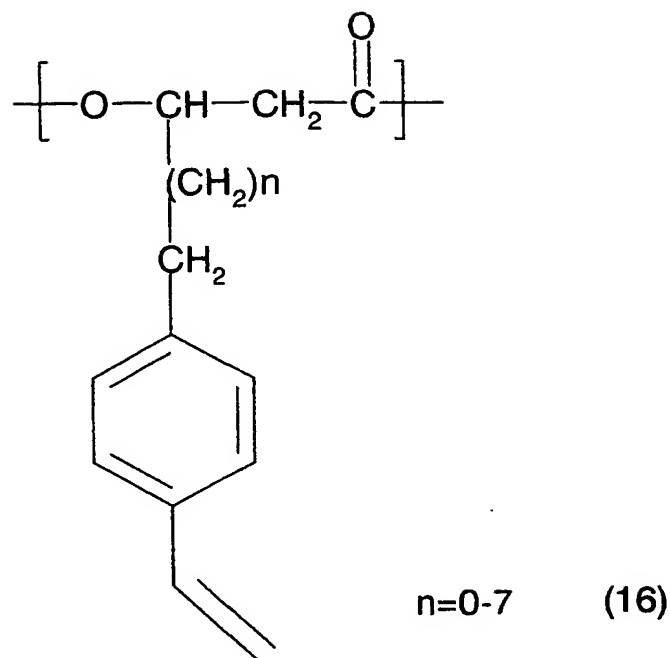
に示すポリヒドロキシアルカノエートを得ることを特徴とするポリヒドロキシア  
ルカノエートの製造方法。

## 【0084】

[7]化学式(16):

## 【0085】

【化67】



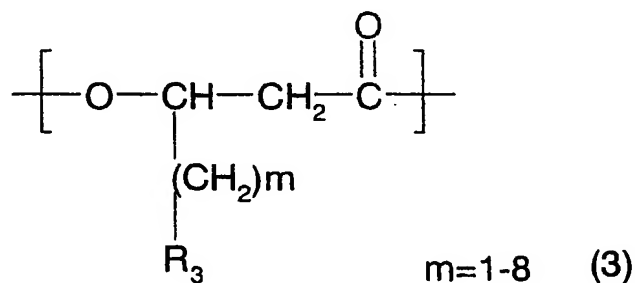
【0086】

(式中、nは、0～7の範囲内から選ばれた整数であり、複数のユニットが存在する場合、ユニット毎に異なってもよい。)に示す3-ヒドロキシ- $\omega$ -(4-ビニルフェニル)アルカン酸ユニットと

化学式(3):

【0087】

【化68】



【0088】

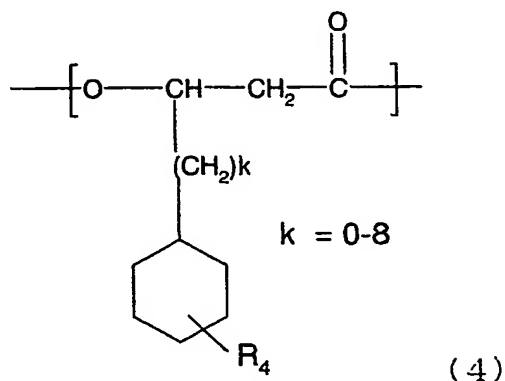
(mは化学式中に示した範囲内から選ばれた整数である；R<sub>3</sub>はフェニル構造或いはチエニル構造のいずれかの環構造を有する残基を含んでいる；複数のユニット

が存在する場合、mおよびR<sub>3</sub>は、ユニット毎に異なってもよい。）

で示される 3-ヒドロキシ- $\omega$ -置換アルカン酸ユニットもしくは、

【0089】

【化69】



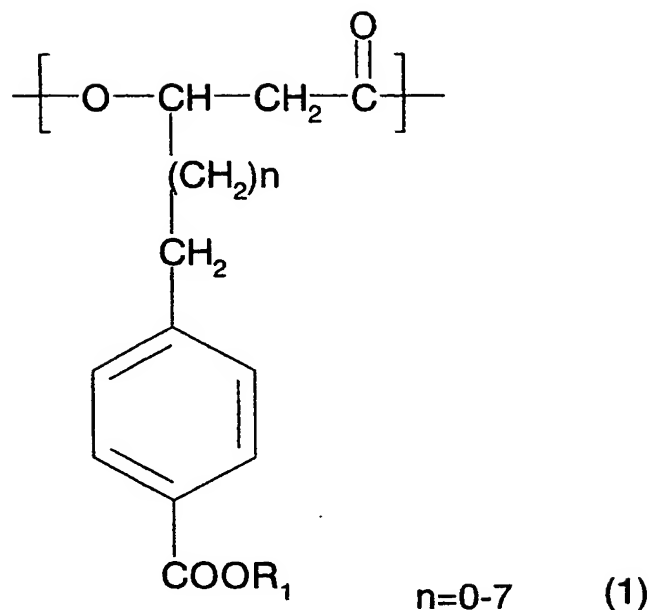
【0090】

(式中、R<sub>4</sub>はシクロヘキシル基への置換基を示し、R<sub>4</sub>はH原子、CN基、NO<sub>2</sub>基、ハロゲン原子、CH<sub>3</sub>基、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>基、C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>基、CF<sub>3</sub>基、C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>基またはC<sub>3</sub>F<sub>7</sub>基であり、kは化学式中に示した範囲内から選ばれた整数であり、複数のユニットが存在する場合、R<sub>4</sub>は、ユニット毎に異なってもよい。)

に示す 3-ヒドロキシ- $\omega$ -シクロヘキシルアルカン酸ユニットとを少なくとも同時に含むポリヒドロキシアルカノエートを原料として、化学式(16)に示されるポリヒドロキシアルカノエートの二重結合部分を酸化開裂することで、  
化学式(1):

【0091】

## 【化70】



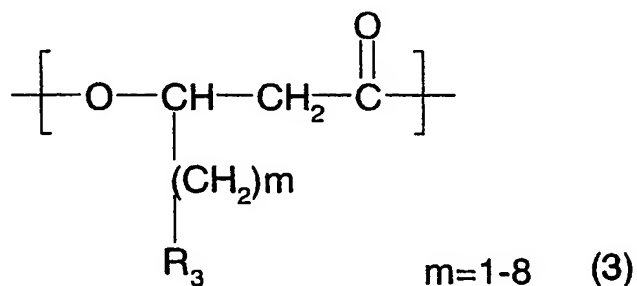
## 【0092】

(nは化学式中に示した範囲内から選ばれた整数である；R<sub>1</sub>は、H原子、Na原子またはK原子である；複数のユニットが存在する場合、nおよびR<sub>1</sub>は、ユニット毎に異なってもよい。)

に示す3-ヒドロキシ- $\omega$ -(4-カルボキシフェニル)アルカン酸ユニットと  
化学式(3):

## 【0093】

## 【化71】



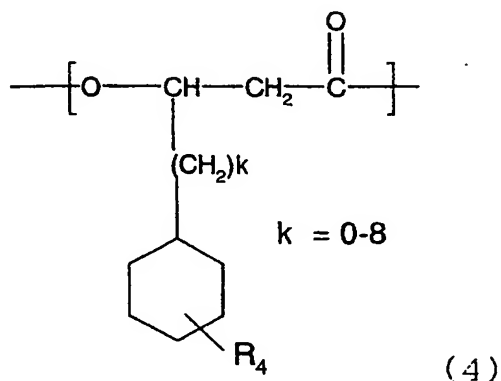
## 【0094】

(mは化学式中に示した範囲内から選ばれた整数である；R<sub>3</sub>はフェニル構造或いはチエニル構造のいずれかの環構造を有する残基を含んでいる；複数のユニット

が存在する場合、 $m$ および $R_3$ は、ユニット毎に異なってもよい。)   
 で示される 3-ヒドロキシ- $\omega$ -置換アルカン酸ユニットもしくは、

【0095】

【化72】



【0096】

(式中、 $R_4$ はシクロヘキシル基への置換基を示し、 $R_4$ はH原子、CN基、 $\text{NO}_2$ 基、ハロゲン原子、 $\text{CH}_3$ 基、 $\text{C}_2\text{H}_5$ 基、 $\text{C}_3\text{H}_7$ 基、 $\text{CF}_3$ 基、 $\text{C}_2\text{F}_5$ 基または $\text{C}_3\text{F}_7$ 基である； $k$ は化学式中に示した範囲内から選ばれた整数である；複数のユニットが存在する場合、 $R_4$ 及び $k$ は、ユニット毎に異なってもよい。)

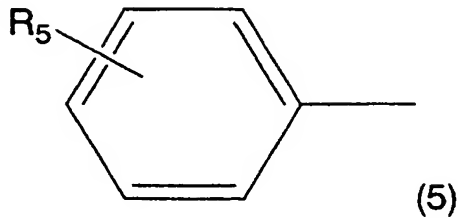
に示す 3-ヒドロキシ- $\omega$ -シクロヘキシルアルカン酸ユニットとを少なくとも同時に含むポリヒドロキシアлкаノエートを得ることを特徴とする、ポリヒドロキシアлкаノエートの製造方法。

【0097】

[8]化学式(3)における $R_3$ 、すなわちフェニル構造、チエニル構造を有する残基が、化学式(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)、(13)、(14)、(15)のいずれかであり、のうちの少なくともいずれかであることを特徴とする、[6]または[7]に記載のポリヒドロキシアлкаノエートの製造方法。  
 ここで、化学式(5)は：

【0098】

## 【化 7 3】

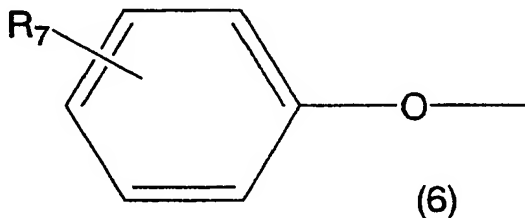


## 【0099】

(式中、 $R_5$ は芳香環への置換基を示し、 $R_5$ はH原子、ハロゲン原子、CN基、 $NO_2$ 基、 $CH_3$ 基、 $C_2H_5$ 基、 $C_3H_7$ 基、 $CH=CH_2$ 基、 $COOR_6$ ( $R_6$ :H原子、Na原子、K原子のいずれかを表す)、 $CF_3$ 基、 $C_2F_5$ 基または $C_3F_7$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 $R_5$ は、ユニット毎に異なってもよい。)で示される無置換または置換フェニル基の群であり、化学式(6)は:

## 【0100】

## 【化 7 4】

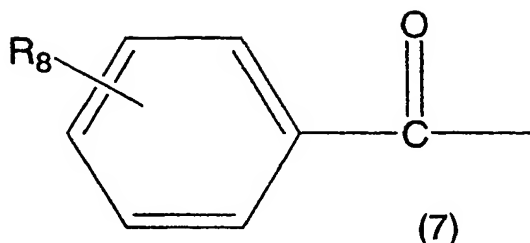


## 【0101】

(式中、 $R_7$ は芳香環への置換基を示し、 $R_7$ はH原子、ハロゲン原子、CN基、 $NO_2$ 基、 $CH_3$ 基、 $C_2H_5$ 基、 $C_3H_7$ 基、 $SCH_3$ 基、 $CF_3$ 基、 $C_2F_5$ 基または $C_3F_7$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 $R_7$ は、ユニット毎に異なってもよい。)で示される無置換または置換フェノキシ基の群であり、化学式(7)は:

## 【0102】

【化 7 5】

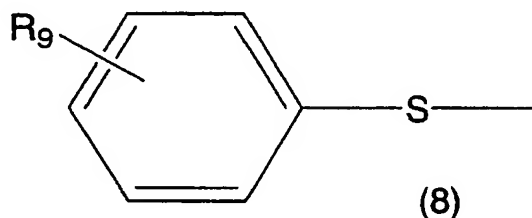


【0103】

(式中、 $R_8$ は芳香環への置換基を示し、 $R_8$ はH原子、ハロゲン原子、CN基、 $NO_2$ 基、 $CH_3$ 基、 $C_2H_5$ 基、 $C_3H_7$ 基、 $CF_3$ 基、 $C_2F_5$ 基または $C_3F_7$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 $R_8$ は、ユニット毎に異なってもよい。)で示される無置換または置換ベンゾイル基の群であり、化学式(8)は:

【0104】

【化 7 6】

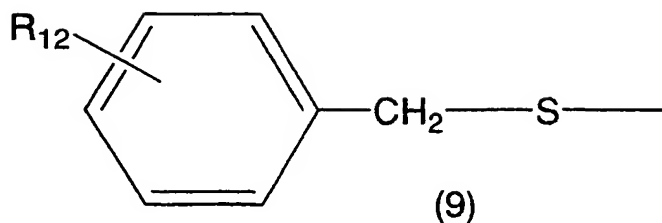


【0105】

(式中、 $R_9$ は芳香環への置換基を示し、 $R_9$ はH原子、ハロゲン原子、CN基、 $NO_2$ 基、 $COOR_{10}$ 、 $SO_2R_{11}$ ( $R_{10}$ :H、Na、K、 $CH_3$ 、 $C_2H_5$ のいずれかを表し、 $R_{11}$ :OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 $OCH_3$ 、 $OC_2H_5$ のいずれかを表す)、 $CH_3$ 基、 $C_2H_5$ 基、 $C_3H_7$ 基、 $(CH_3)_2-CH$ 基または $(CH_3)_3-C$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 $R_9$ は、ユニット毎に異なってもよい。)で示される無置換または置換フェニルスルファニル基の群であり、化学式(9)は:

【0106】

【化 77】



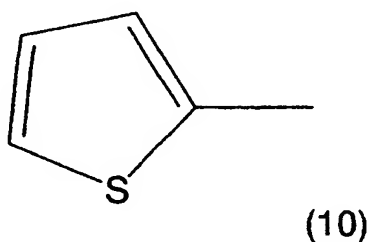
【0107】

(式中、 $R_{12}$ は芳香環への置換基を示し、 $R_{12}$ はH原子、ハロゲン原子、CN基、 $NO_2$ 基、 $COOR_{13}$ 、 $SO_2R_{14}$ ( $R_{13}$ :H、Na、K、 $CH_3$ 、 $C_2H_5$ のいずれかを表し、 $R_{14}$ :OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 $OCH_3$ 、 $OC_2H_5$ のいずれかを表す)、 $CH_3$ 基、 $C_2H_5$ 基、 $C_3H_7$ 基、 $(CH_3)_2-CH$ 基または $(CH_3)_3C$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 $R_{12}$ は、ユニット毎に異なってもよい。)で示される無置換または置換(フェニルメチル)スルファニル基の群であり、

化学式(10)は:

【0108】

【化 78】



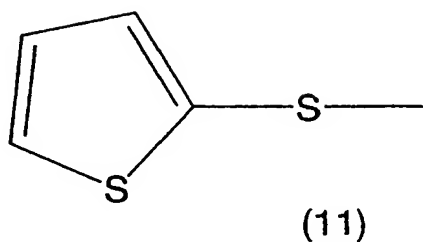
【0109】

で示される 2-チエニル基であり、

化学式(11)は:

【0110】

【化79】

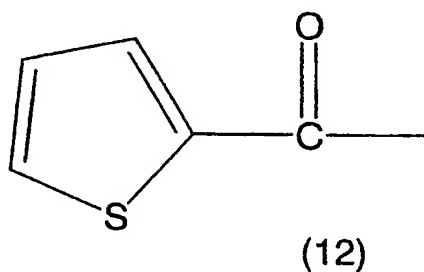


【0111】

で示される 2-チエニルスルファニル基であり、  
化学式(12)は:

【0112】

【化80】

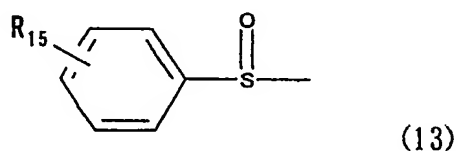


【0113】

で示される 2-チエニルカルボニル基であり、  
化学式(13)は:

【0114】

【化81】



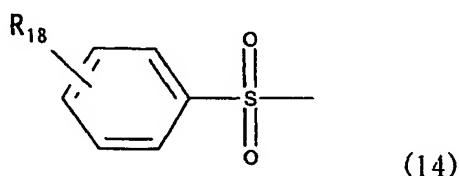
【0115】

(式中、 $R_{15}$ は芳香環への置換基を示し、 $R_{15}$ はH原子、ハロゲン原子、CN基、 $NO_2$ 基、 $COOR_{16}$ 、 $SO_2R_{17}$ ( $R_{16}$ :H、Na、K、 $CH_3$ 、 $C_2H_5$ のいずれかを表し、 $R_{17}$ :OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 $OCH_3$ 、 $OC_2H_5$ のい

れかを表す)、 $\text{CH}_3$ 基、 $\text{C}_2\text{H}_5$ 基、 $\text{C}_3\text{H}_7$ 基、 $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$ 基または $(\text{CH}_3)_3\text{-C}$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 $\text{R}_{15}$ は、ユニット毎に異なってもよい。)で示される無置換または置換フェニルスルフィニル基の群であり、化学式(14)は:

【0116】

【化82】

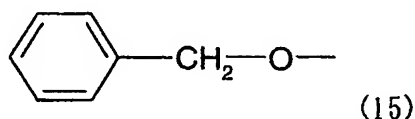


【0117】

(式中、 $\text{R}_{18}$ は芳香環への置換基を示し、 $\text{R}_{18}$ はH原子、ハロゲン原子、CN基、 $\text{NO}_2$ 基、 $\text{COOR}_{19}$ 、 $\text{SO}_2\text{R}_{20}$ ( $\text{R}_{19}$ :H、Na、K、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5$ のいずれかを表し、 $\text{R}_{20}$ :OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 $\text{OCH}_3$ 、 $\text{OC}_2\text{H}_5$ のいずれかを表す)、 $\text{CH}_3$ 基、 $\text{C}_2\text{H}_5$ 基、 $\text{C}_3\text{H}_7$ 基、 $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$ 基または $(\text{CH}_3)_3\text{-C}$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 $\text{R}_{18}$ は、ユニット毎に異なってもよい。)で示される無置換または置換フェニルスルホニル基の群であり、化学式(15)は:

【0118】

【化83】



【0119】

で示される(フェニルメチル)オキシ基の群である。

【0120】

[9]前記酸化開裂反応に用いられる酸化方法として、過マンガン酸塩、重クロム酸塩、過ヨウ素酸塩からなる群より選択される一つ以上の選ばれる酸化剤を用いて、酸化開裂することを特徴とする前記[6]~[8]に記載の製造方法。

## 【0121】

[10]前記酸化開裂反応に用いられる酸化方法として、酸化剤として過マンガン酸塩を用いて、酸性条件下で酸化開裂することを特徴とする前記[9]に記載の製造方法。

## 【0122】

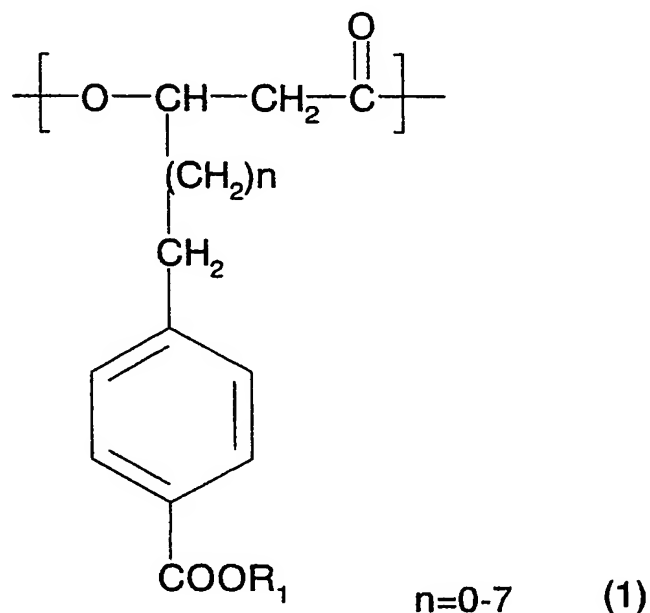
[11]前記酸化開裂反応に用いられる酸化方法として、オゾンを用いることを特徴とする前記[6]～[8]に記載の製造方法。

## 【0123】

[12]粉粒体の荷電状態を制御する荷電制御剤において、  
化学式(1)に示す3-ヒドロキシ- $\omega$ -(4-カルボキシフェニル)アルカン酸ユニットのうちの少なくとも1種類のユニットを有するポリヒドロキシアルカノエート含有してなることを特徴とする荷電制御剤。

## 【0124】

【化84】



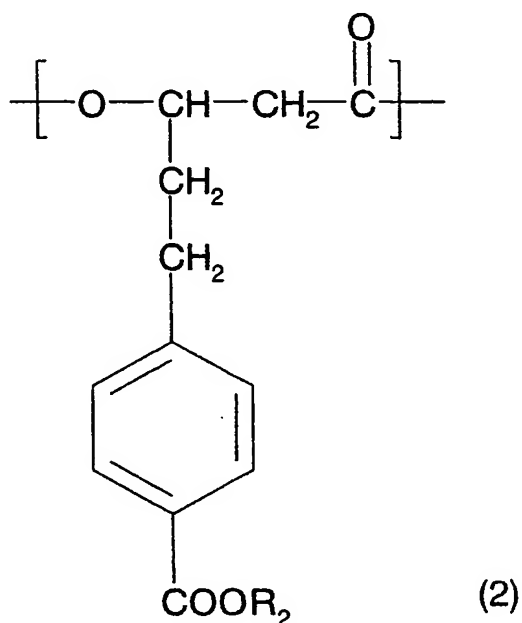
## 【0125】

(nは化学式中に示した範囲内から選ばれた整数である；R<sub>1</sub>は、H原子、Na原子またはK原子である；複数のユニットが存在する場合、nおよびR<sub>1</sub>は、ユニット毎に異なってもよい。)

[13]前記化学式(1)に示す3-ヒドロキシ- $\omega$ -(4-カルボキシフェニル)アルカン酸ユニットが化学式(2)に示す3-ヒドロキシ- $\omega$ -(4-カルボキシフェニル)吉草酸ユニットである前記[12]に記載の荷電制御剤。

【0126】

【化85】



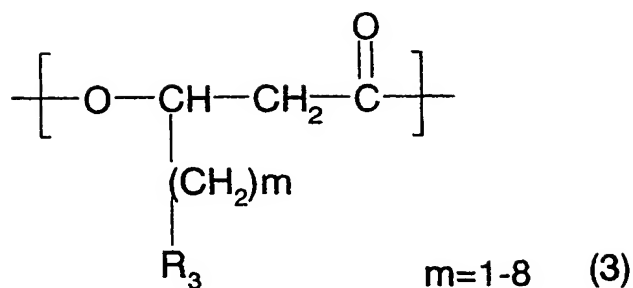
【0127】

(R<sub>2</sub>は、H原子、Na原子またはK原子であり、複数のユニットが存在する場合、ユニット毎に異なってもよい。)

[14]また、本発明は、前記化学式(1)に示す3-ヒドロキシ- $\omega$ -(4-カルボキシフェニル)アルカン酸ユニットに加えて、  
化学式(3):

【0128】

## 【化 8 6】

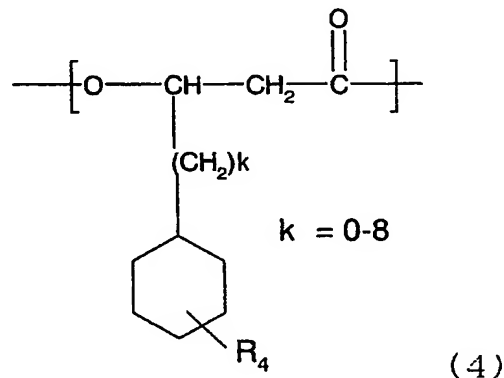


## 【0129】

( $m$ は化学式中に示した範囲内から選ばれた整数である； $\text{R}_3$ はフェニル構造或いはチエニル構造のいずれかの環構造を有する残基を含んでいる；複数のユニットが存在する場合、 $m$ および $\text{R}_3$ は、ユニット毎に異なってもよい。)  
 で示される 3-ヒドロキシ- $\omega$ -置換アルカン酸ユニットもしくは、

## 【0130】

## 【化 8 7】



## 【0131】

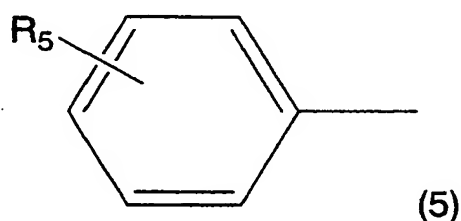
(式中、 $\text{R}_4$ はシクロヘキシル基への置換基を示し、 $\text{R}_4$ はH原子、CN基、 $\text{NO}_2$ 基、ハロゲン原子、 $\text{CH}_3$ 基、 $\text{C}_2\text{H}_5$ 基、 $\text{C}_3\text{H}_7$ 基、 $\text{CF}_3$ 基、 $\text{C}_2\text{F}_5$ 基または $\text{C}_3\text{F}_7$ 基であり、 $k$ は化学式中に示した範囲内から選ばれた整数であり、複数のユニットが存在する場合、 $\text{R}_4$ は、ユニット毎に異なってもよい。)  
 に示す 3-ヒドロキシ- $\omega$ -シクロヘキシルアルカン酸ユニットを含むポリヒドロキシアлкаノエートを含有してなることを特徴とする前記[12]または[13]に記載の荷電制御剤。

## 【0132】

[15]前記化学式(3)における $R_3$ 、すなわちフェニル構造、チエニル構造を有する残基が、化学式(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)、(13)、(14)、(15)のうちの少なくともいずれかであるポリヒドロキシアルカノエートを含有してなることを特徴とする前記[12]～[14]のいずれかに記載の荷電制御剤。ここで、化学式(5)は:

## 【0133】

## 【化88】

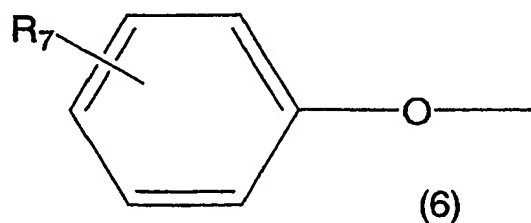


## 【0134】

(式中、 $R_5$ は芳香環への置換基を示し、 $R_5$ はH原子、ハロゲン原子、CN基、 $NO_2$ 基、 $CH_3$ 基、 $C_2H_5$ 基、 $C_3H_7$ 基、 $CH=CH_2$ 基、 $COOR_6$ ( $R_6$ :H原子、Na原子、K原子のいずれかを表す)、 $CF_3$ 基、 $C_2F_5$ 基または $C_3F_7$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 $R_5$ は、ユニット毎に異なってもよい。)で示される無置換または置換フェニル基の群であり、化学式(6)は:

## 【0135】

## 【化89】



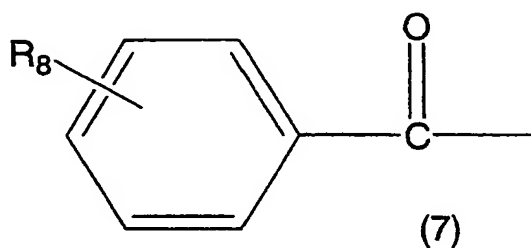
## 【0136】

(式中、 $R_7$ は芳香環への置換基を示し、 $R_7$ はH原子、ハロゲン原子、CN基、

NO<sub>2</sub>基、CH<sub>3</sub>基、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>基、C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>基、SCH<sub>3</sub>基、CF<sub>3</sub>基、C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>基またはC<sub>3</sub>F<sub>7</sub>基であり、複数のユニットが存在する場合、R<sub>7</sub>は、ユニット毎に異なってもよい。)で示される無置換または置換フェノキシ基の群であり、  
化学式(7)は:

【0137】

【化90】

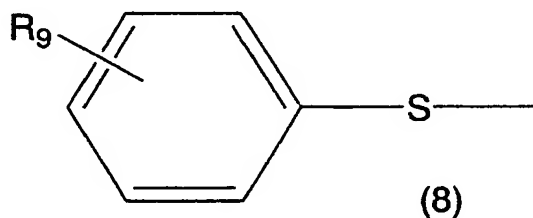


【0138】

(式中、R<sub>8</sub>は芳香環への置換基を示し、R<sub>8</sub>はH原子、ハロゲン原子、CN基、NO<sub>2</sub>基、CH<sub>3</sub>基、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>基、C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>基、CF<sub>3</sub>基、C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>基またはC<sub>3</sub>F<sub>7</sub>基であり、複数のユニットが存在する場合、ユニット毎に異なってもよい。)で示される無置換または置換ベンゾイル基の群、及び  
化学式(8):

【0139】

【化91】



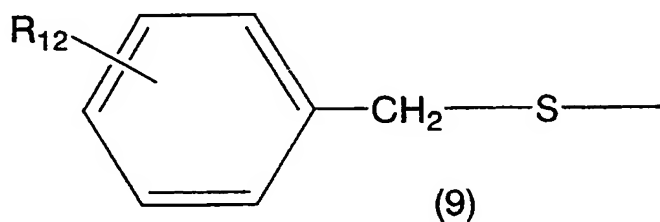
【0140】

(式中、R<sub>9</sub>は芳香環への置換基を示し、R<sub>9</sub>はH原子、ハロゲン原子、CN基、NO<sub>2</sub>基、COOR<sub>10</sub>、SO<sub>2</sub>R<sub>11</sub>(R<sub>10</sub>:H、Na、K、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>のいずれかを表し、R<sub>11</sub>:OH、ONa、OK、ハロゲン原子、OCH<sub>3</sub>、OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>のいずれかを表す)、CH<sub>3</sub>基、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>基、C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>基、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH基または(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-C

基であり、複数のユニットが存在する場合、 $R_9$ は、ユニット毎に異なってもよい。)で示される無置換または置換フェニルスルファニル基の群であり、化学式(9)は:

【0141】

【化92】



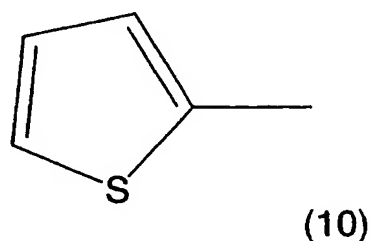
【0142】

(式中、 $R_{12}$ は芳香環への置換基を示し、 $R_{12}$ はH原子、ハロゲン原子、CN基、 $\text{NO}_2$ 基、 $\text{COOR}_{13}$ 、 $\text{SO}_2\text{R}_{14}$ ( $R_{13}$ :H、Na、K、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5$ のいずれかを表し、 $R_{14}$ :OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 $\text{OCH}_3$ 、 $\text{OC}_2\text{H}_5$ のいずれかを表す)、 $\text{CH}_3$ 基、 $\text{C}_2\text{H}_5$ 基、 $\text{C}_3\text{H}_7$ 基、 $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$ 基または $(\text{CH}_3)_3\text{-C}$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 $R_{12}$ は、ユニット毎に異なってもよい。)で示される無置換または置換(フェニルメチル)スルファニル基の群であり、

化学式(10)は:

【0143】

【化93】

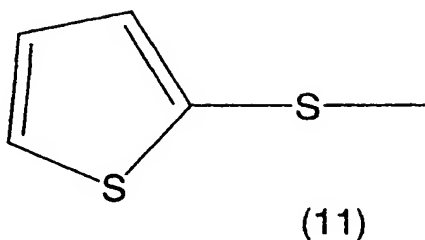


【0144】

で示される2-チエニル基であり、化学式(11)は:

【0145】

【化94】

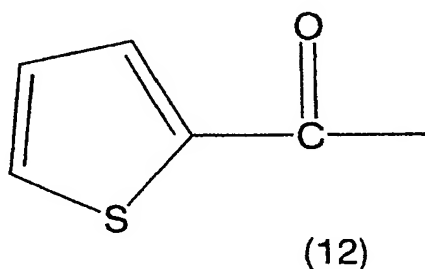


【0146】

で示される 2-チエニルスルファニル基であり、  
化学式(12)は:

【0147】

【化95】

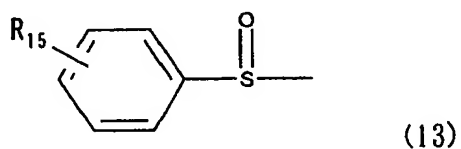


【0148】

で示される 2-チエニルカルボニル基であり、  
化学式(13)は:

【0149】

【化96】



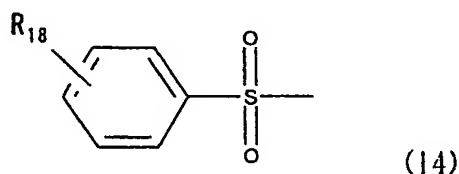
【0150】

(式中、 $R_{15}$ は芳香環への置換基を示し、 $R_{15}$ はH原子、ハロゲン原子、CN基、 $NO_2$ 基、 $COOR_{16}$ 、 $SO_2R_{17}$ ( $R_{16}$ :H、Na、K、 $CH_3$ 、 $C_2H_5$ のいずれかを表し、 $R_{17}$ :OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 $OCH_3$ 、 $OC_2H_5$ のい

れかを表す)、 $\text{CH}_3$ 基、 $\text{C}_2\text{H}_5$ 基、 $\text{C}_3\text{H}_7$ 基、 $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$ 基または $(\text{CH}_3)_3\text{-C}$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 $\text{R}_{15}$ は、ユニット毎に異なってもよい。)で示される無置換または置換フェニルスルフィニル基の群であり、化学式(14)は:

【0151】

【化97】

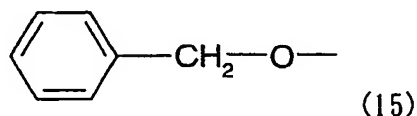


【0152】

(式中、 $\text{R}_{18}$ は芳香環への置換基を示し、 $\text{R}_{18}$ はH原子、ハロゲン原子、CN基、 $\text{NO}_2$ 基、 $\text{COOR}_{19}$ 、 $\text{SO}_2\text{R}_{20}$ ( $\text{R}_{19}$ :H、Na、K、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5$ のいずれかを表し、 $\text{R}_{20}$ :OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 $\text{OCH}_3$ 、 $\text{OC}_2\text{H}_5$ のいずれかを表す)、 $\text{CH}_3$ 基、 $\text{C}_2\text{H}_5$ 基、 $\text{C}_3\text{H}_7$ 基、 $(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$ 基または $(\text{CH}_3)_3\text{-C}$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、 $\text{R}_{18}$ は、ユニット毎に異なってもよい。)で示される無置換または置換フェニルスルホニル基の群であり、化学式(15)は:

【0153】

【化98】



【0154】

で示される(フェニルメチル)オキシ基の群である。

【0155】

[16]前記粉粒体が静電荷像現像トナーである前記[12]~[15]の何れかに記載の荷電制御剤。

【0156】

[17]前記ポリヒドロキシアルカノエートの数平均分子量が、1,000 から1,000,000 の範囲である前記[12]～[16]の何れかに記載の荷電制御剤。

【 0 1 5 7 】

[18]静電荷像現像トナーで用いられるトナーバインダーにおいて、前記[12]～[17]の何れかに記載の荷電制御剤を含有してなることを特徴とするトナーバインダー。

【 0 1 5 8 】

[19]静電荷像現像トナーにおいて、少なくとも、バインダー樹脂と着色剤と、前記[12]～[17]の何れかに記載の荷電制御剤を含有してなることを特徴とする静電荷像現像トナー。

【 0 1 5 9 】

[20]外部より帯電部材に電圧を印加して静電潜像担持体に帯電を行なう工程と、帯電された静電潜像担持体に静電荷像を形成する工程と、該静電荷像を静電荷像現像トナーにより現像してトナー像を静電潜像担持体上に形成する現像工程と、静電潜像担持体上のトナー像を被記録材へ転写する転写工程と、被記録材上のトナー像を加熱定着する定着工程とを少なくとも有する画像形成方法において、  
少なくとも、バインダー樹脂と、着色剤と、前記[12]～[17]の何れかに記載の荷電制御剤を含有してなる静電荷像現像トナーを使用することを特徴とする画像形成方法。

【 0 1 6 0 】

[21]外部より帯電部材に電圧を印加して静電潜像担持体に帯電を行なう工程と、帯電された静電潜像担持体に静電荷像を形成する工程と、該静電荷像を静電荷像現像トナーにより現像してトナー像を静電潜像担持体上に形成する現像工程と、静電潜像担持体上のトナー像を中間の転写体に転写する第1の転写工程と、該中間の転写体上のトナー像を被記録材に転写する第2の転写工程と、被記録材上のトナー像を加熱定着する定着工程とを少なくとも有する画像形成方法において、

少なくとも、バインダー樹脂と着色剤と、前記[12]～[17]の何れかに記載の荷電制御剤を含有してなる静電荷像現像トナーを使用することを特徴とする前記[2

0]に記載の画像形成方法。

【0 1 6 1】

[22]外部より帯電部材に電圧を印加して静電潜像担持体に帯電を行なう手段と、帯電された静電潜像担持体に静電荷像を形成する手段と、該静電荷像を静電荷像現像トナーにより現像してトナー像を静電潜像担持体上に形成する現像手段と、静電潜像担持体上のトナー像を被記録材へ転写する転写手段と、被記録材上のトナー像を加熱定着する定着手段とを少なくとも有する画像形成装置において、少なくとも、バインダー樹脂と、着色剤と、前記[12]～[17]の何れかに記載の荷電制御剤を含有してなる静電荷像現像トナーを使用することを特徴とする画像形成装置。

【0 1 6 2】

[23]外部より帯電部材に電圧を印加して静電潜像担持体に帯電を行なう手段と、帯電された静電潜像担持体に静電荷像を形成する手段と、該静電荷像を静電荷像現像トナーにより現像してトナー像を静電潜像担持体上に形成する現像手段と、静電潜像担持体上のトナー像を中間の転写体に転写する第1の転写手段と、該中間の転写体上のトナー像を被記録材に転写する第2の転写手段と、被記録材上のトナー像を加熱定着する定着手段とを少なくとも有する画像形成装置において、  
少なくとも、バインダー樹脂と着色剤と、前記[12]～[17]の何れかに記載の荷電制御剤を含有してなる静電荷像現像トナーを使用することを特徴とする前記[22]記載の画像形成装置。

【0 1 6 3】

以下に本発明の内容を詳細に述べる。

【0 1 6 4】

【発明の実施の形態】

本発明で使用するポリヒドロキシアルカノエートは生分解性樹脂としての基本骨格を有しており、それゆえ、従来のプラスチックと同様、溶融加工等により各種製品の生産に利用することができるとともに、石油由来の合成高分子とは異なり、生物により分解され、自然界の物質循環に取り込まれるという際立った特性

を有している。そのため、燃焼処理を行なう必要もなく、大気汚染や地球温暖化を防止するという観点でも有効な材料であり、環境保全を可能とするプラスチックとして利用することができる。

# 【0165】

本発明で目的とする化学式(1)で示すユニットを含むポリヒドロキシアлкаノエートは、出発原料として用いる化学式(16)で示す側鎖末端に炭素-炭素の二重結合を含む3-ヒドロキシ- $\omega$ -(4-ビニルフェニル)アルカン酸ユニットを含むポリヒドロキシアлкаノエートより製造される。

# 【0166】

本発明の出発物質として用いる前記化学式(16)で示すユニットを含むポリヒドロキシアлкаノエートは、特に限定されてはいないが、微生物生産プロセスにより製造する方法、遺伝子操作した植物作物システムにより製造する方法、化学的に重合して製造する方法などを用いて製造することができる。好ましくは、微生物生産プロセスにより製造する方法が用いられる。

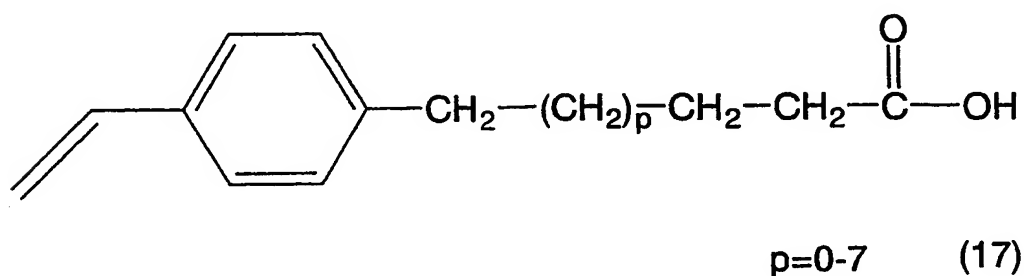
# 【0167】

本発明において出発原料として化学式(16)で示すユニットを含むポリヒドロキシアлкаノエートを用いた場合の製造方法について各々説明する。

出発原料である上記ポリヒドロキシアлкаノエートは、化学式(17)で示す $\omega$ -(4-ビニルフェニル)アルカン酸の少なくとも1種を含む培地中で前記微生物を培養することを特徴とする製造方法によるものである。

# 【0168】

## 【化99】



# 【0169】

(pは化学式中に示した範囲内から選ばれた整数である。)

本発明の出発原料として化学式(16)で示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートの製造方法で用いる微生物は、PHA産生能を有する微生物、すなわち、一般式(17)で示される $\omega$ -(4-ビニルフェニル)アルカン酸を含む培地中で培養することにより、一般式(16)で示す3-ヒドロキシ- $\omega$ -(4-ビニルフェニル)アルカン酸ユニットを含むPHA型のポリエステルを生産し得る微生物であれば、いかなる微生物であってもよい。利用可能なPHA産生能を有する微生物の好適な一例としては、シュードモナス(*Pseudomonas*)属に属する微生物を挙げることができる。なかでも、PHA産生能を有するものの、フェニル基上に置換しているビニル基に対しては、それを酸化する、あるいは、エポキシ化するなどの酵素反応性を示さない菌株がより好ましいものである。

#### 【0170】

より具体的には、シュードモナス(*Pseudomonas*)属に属する微生物のうちでも、本発明の製造方法で用いる前記微生物としてより好ましい種として、シュードモナス チコリアイ(*Pseudomonas cichorii*)、シュードモナス プチダ(*Pseudomonas putida*)、シュードモナス フルオレセンス(*Pseudomonas fluorescens*)、シュードモナス オレオボランス(*Pseudomonas oleovorans*)、シュードモナス アルギノーサ(*Pseudomonas aeruginosa*)、シュードモナス スツツツェリ(*Pseudomonas stutzeri*)、シュードモナス ジェッセニイ(*Pseudomonas jesseni*)を挙げることができる。

#### 【0171】

更には、より好適な菌株として、例えば、シュードモナス チコリアイ YN2株(*Pseudomonas cichorii* YN2; FERM BP-7375)、シュードモナス チコリアイ H45株(*Pseudomonas cichorii* H45; FERM BP-7374)、シュードモナス・ジェッセニイ P161株(*Pseudomonas jesseni* P161; FERM BP-7376)、シュードモナス プチダ P91株(*Pseudomonas putida* P91; FERM BP-7373)を挙げることができる。これら4種の菌株は、独立行政法人 産業技術総合研究所 生命工学工業技術研究所 特許生物寄託センターに寄託されており、特開2001-288256号公報(特許文献28)に記載されている微生物である。

## 【0172】

これらの微生物は、鎖の末端に、置換または未置換フェニル基、置換または未置換フェノキシ基、置換または未置換シクロヘキシル基の何れかの6員環原子団が置換されている $\omega$ -置換-直鎖アルカン酸、または、チエニル基のような5員環原子団が置換されている $\omega$ -置換-直鎖アルカン酸を原料として、対応する $\omega$ -置換-3-ヒドロキシ-アルカン酸をモノマーユニットとして含むポリヒドロキシアルカノエートを生産する能力を有している。

## 【0173】

本発明の製造方法において、微生物の培養工程で用いる培地としては、リン酸塩ならびにアンモニウム塩または硝酸塩等の窒素源を含む無機塩培地ならば、いかなる培地を利用することもできるが、微生物にPHAを生産する過程では、培地中の窒素源濃度を調節することで、PHAの生産性を向上せしめることも可能である。

## 【0174】

また、培地には、微生物の増殖を促す基質として、酵母エキスやポリペプトン、肉エキスといった栄養素を添加することが可能である。すなわち、酵母エキスやポリペプトン、肉エキスといった栄養素の形態で、ペプチド類をエネルギー源、炭素源として、添加することができる。

## 【0175】

あるいは、培地には、微生物の増殖により消費されるエネルギー源、炭素源として、糖類、例えば、グリセロアルデヒド、エリトロース、アラビノース、キシロース、グルコース、ガラクトース、マンノース、フルクトースといったアルドース、グリセロール、エリトリトール、キシリトール等のアルジトール、グルコン酸等のアルドン酸、グルクロン酸、ガラクトツロン酸等のウロン酸、マルトース、スクロース、ラクトースといった二糖等を用いることができる。

## 【0176】

前記糖類に代えて、有機酸またはその塩、より具体的には、TCAサイクルに関与する有機酸、ならびに、TCAサイクルから1段階や2段階の少ない生化学的反応により誘導される有機酸、またはそれらの水溶性の塩を利用することがで

きる。有機酸またはその塩として、例えば、ピルビン酸、オキサロ酢酸、クエン酸、イソクエン酸、ケトグルタル酸、コハク酸、フマル酸、リンゴ酸、乳酸などのヒドロキシカルボン酸やオキソカルボン酸類またはその水溶性の塩を用いることが可能である。あるいは、アミノ酸またはその塩、例えば、アスパラギン酸やグルタミン酸等のアミノ酸またはその塩を用いることが可能である。有機酸またはその塩を添加する際には、ピルビン酸、オキサロ酢酸、クエン酸、イソクエン酸、ケトグルタル酸、コハク酸、フマル酸、リンゴ酸、乳酸、ならびにその塩からなる群から、一種または複数種を選択し、培地に添加し、溶解させることがより好ましい。あるいは、アミノ酸またはその塩を添加する際には、アスパラギン酸、グルタミン酸ならびにそれらの塩からなる群から、一種または複数種を選択し、培地に添加し、溶解させることがより好ましい。その際、必要に応じて、全部または一部を水溶性の塩の形状で添加し、培地のpHに影響を与えず、均一に溶解させることもできる。

#### 【0177】

微生物増殖のための炭素源、ならびに、ポリヒドロキシアлкаノエート生産のためのエネルギー供給源として、培地に添加される上記の共存基質の濃度は、通常、培地あたり0.1%～5%(w/v)の範囲、より好ましくは、0.2%～2%(w/v)の範囲に選択することが望ましい。すなわち、上述する共存基質として利用される、ペプチド類、酵母エキス、有機酸またはその塩、アミノ酸またはその塩、糖類は、一種類または複数種を添加することができ、その際、これらを合計して、前記の合計濃度となる範囲で添加することが望ましい。

#### 【0178】

目的とするポリヒドロキシアлкаノエートを生産するための基質、すなわち、一般式(17)で示される $\omega$ -(4-ビニルフェニル)アルカン酸の含有比率は、培地あたり0.01%～1%(w/v)の範囲、より好ましくは0.02%～0.2%(w/v)の範囲に選択することが望ましい。

#### 【0179】

培養温度は、利用する微生物菌株が良好に増殖可能な温度であれば良く、通常、15℃～37℃の範囲、より好ましくは、20℃～30℃の範囲程度に選択することが

適当である。

#### 【0180】

培養は、液体培養、固体培養等該微生物が増殖し、PHAを生産する培養方法ならば、いかなる培養方法でも用いることができる。さらに、バッチ培養、フェドバッチ培養、半連続培養、連続培養等の種類も問わない。液体バッチ培養の形態としては、振とうフラスコ中で、振とうしつつ酸素を供給する方法、ジャーファーマンターによる攪拌通気方式の酸素供給方法がある。

#### 【0181】

微生物にPHAを生産・蓄積せしめる手法としては、上述する、所定の濃度で基質を添加した、リン酸塩、ならびにアンモニウム塩または硝酸塩等の窒素源を含む無機塩培地において、微生物を培養する、一段階培養法の他に、培養を二段階に分けて行う二段階培養法を採用することもできる。この二段階培養法では、一次培養として、所定の濃度で基質を添加した、リン酸塩、ならびにアンモニウム塩または硝酸塩等の窒素源を含む無機塩培地において、微生物を一旦十分に増殖させた後、二次培養として、培地に含まれる塩化アンモニウムのような窒素源を制限した上で、所定の濃度で基質を添加した培地に、一次培養で得られた菌体を移し、更に培養して、微生物にPHAを生産・蓄積せしめる。この二段階培養法を採用すると、目的とするPHAの生産性が向上する場合がある。

#### 【0182】

一般に、生産されるPHA型のポリエステルは、側鎖に、3-ヒドロキシ- $\omega$ -(4-ビニルフェニル)アルカン酸ユニットの4-ビニルフェニル基など疎水性の原子団を有するので、水溶性は乏しく、PHA産生能を有する微生物の菌体内に蓄積されるので、培養により増殖させ、目的のPHA型のポリエステルを生産・蓄積している菌体を集菌することで、培地と分離が容易になされる。集菌した培養菌体を、洗浄・乾燥した後、目的のPHA型のポリエステルを回収することができる。

#### 【0183】

また、ポリヒドロキシアлкаノエートは、通常、かかるPHA産生能を有する微生物の菌体内に蓄積される。この微生物細胞から目的のPHAを回収する方法

としては、通常行なわれている方法を適用することができる。例えば、クロロホルム、ジクロロメタン、アセトンなどの有機溶媒による抽出が最も簡便ではある。前記の溶媒以外に、ジオキサン、テトラヒドロフラン、アセトニトリルが用いられる場合もある。また、有機溶媒の使用が望ましくない作業環境中では、溶媒抽出法に代えて、SDS等の界面活性剤による処理、リゾチーム等の酵素による処理、次亜塩素酸塩、アンモニア、EDTA等の薬剤による処理、あるいは、超音波破碎法、ホモジナイザー法、圧力破碎法、ビーズ衝撃法、摩碎法、擂潰法、凍結融解法のいずれかの方法を用いて、微生物細胞を物理的に破碎した後、目的とするPHA以外の菌体成分を除去して、PHAを回収する方法を採用することもできる。

#### 【0184】

本発明の製造方法に利用可能な無機塩培地の一例として、後に述べる実施例において利用している無機塩培地(M9培地)の組成を以下に示す。

#### 【0185】

(M9培地の組成)

$\text{Na}_2\text{HPO}_4$	:6.3
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	:3.0
$\text{NH}_4\text{Cl}$	:1.0
$\text{NaCl}$	:0.5

(g/L、pH=7.0)

更には、良好な菌体の増殖、それに伴うPHAの生産性の向上を図るためには、前記M9培地などの無機塩培地に対して、必須な微量金属元素などの必須微量元素を適量添加することが必要であり、以下に組成を示す微量成分溶液を0.3%(v/v)程度添加することが極めて有効である。かかる微量成分溶液の添加は、微生物の増殖に際して使用される微量金属元素などを供給するものである。

#### 【0186】

(微量成分溶液の組成)

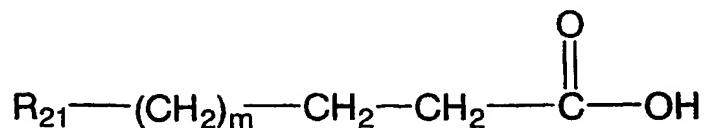
ニトリロ 三酢酸:1.5;  
 $\text{MgSO}_4$ :3.0;  $\text{MnSO}_4$ :0.5;  $\text{NaCl}$ :1.0;

$\text{FeSO}_4:0.1$ ;  $\text{CaCl}_2:0.1$ ;  $\text{CoCl}_2:0.1$ ;  
 $\text{ZnSO}_4:0.1$ ;  $\text{CuSO}_4:0.1$ ;  $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2:0.1$ ;  
 $\text{H}_3\text{BO}_3:0.1$ ;  $\text{Na}_2\text{MoO}_4:0.1$ ;  $\text{NiCl}_2:0.1$   
 (g/L)

また、目的とするポリヒドロキシアルカノエートを生産するための基質、すなわち、化学式(17)で示される  $\omega$ -(4-ビニルフェニル)アルカン酸の少なくとも1種だけでなく化学式(18)で示される  $\omega$ -置換アルカン酸化合物の少なくとも1種、もしくは、化学式(19)で示される  $\omega$ -シクロヘキシルアルカン酸化合物の少なくとも1種を培養中に共存させることにより、化学式(16)で示す3-ヒドロキシ- $\omega$ -(4-ビニルフェニル)アルカン酸ユニット以外に、化学式(3)で示される3-ヒドロキシ- $\omega$ -置換アルカン酸ユニット、もしくは、化学式(4)で示される3-ヒドロキシ- $\omega$ -シクロヘキシルアルカン酸ユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートを生産することが可能である。この場合の化学式(17)で示される  $\omega$ -(4-ビニルフェニル)アルカン酸の少なくとも1種、化学式(18)で示される  $\omega$ -置換アルカン酸化合物の少なくとも1種ならびに、化学式(19)で示される  $\omega$ -シクロヘキシルアルカン酸化合物の少なくとも1種の含有比率は、培地あたりそれぞれ0.01%～1%(w/v)の範囲、より好ましくは0.02%～0.2%(w/v)の範囲に選択することが望ましい。

【0187】

【化100】



$m=1-8$  (18)

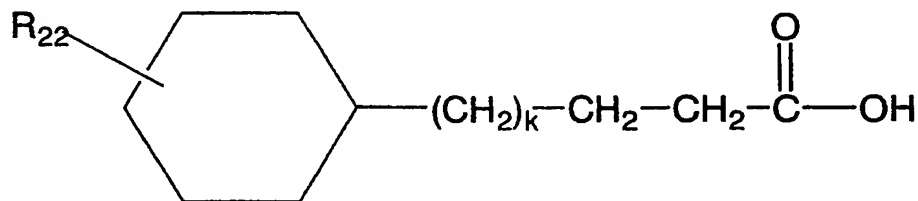
【0188】

( $m$ は化学式中に示した範囲内から選ばれた整数である； $\text{R}_{21}$ は、フェニル構造

、チエニル構造のいずれかの環構造を含んでおり、前述の化学式(8)、(9)、(10)、(11)、(12)、(13)、(14)、(15)、(16)、(17)、(18)のいずれかであり、複数のユニットが存在する場合、ユニット毎に異なってもよい)

【0189】

【化101】



k=0-8 (19)

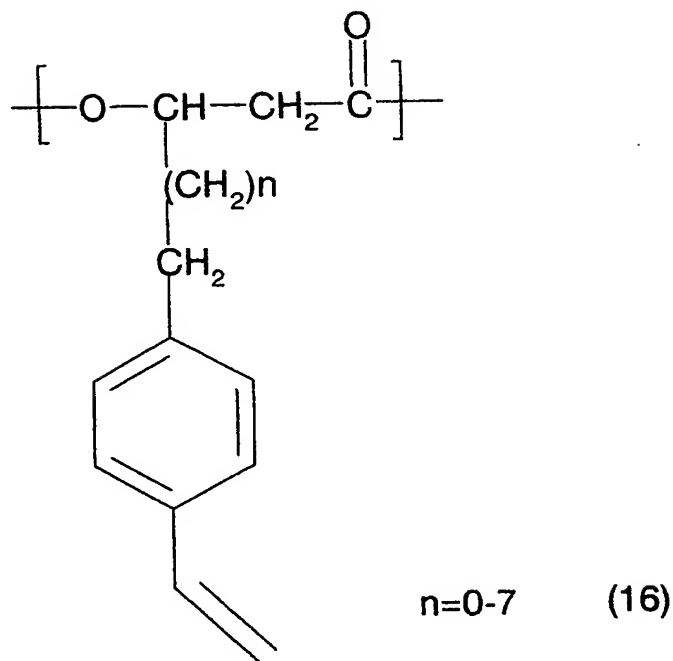
【0190】

(式中、R<sub>22</sub>はシクロヘキシル基への置換基を示し、R<sub>22</sub>はH原子、CN基、NO<sub>2</sub>基、ハロゲン原子、CH<sub>3</sub>基、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>基、C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>基、CF<sub>3</sub>基、C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>基またはC<sub>3</sub>F<sub>7</sub>基であり、kは化学式中に示した範囲内から選ばれた整数である。)

本発明で目的とする化学式(1)で示すポリヒドロキシアルカノエートは、出発原料である化学式(16)に示す3-ヒドロキシ- $\omega$ -(4-ビニルフェニル)アルカン酸ユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートの二重結合部分の酸化開裂により製造される。また、本発明の前記酸化開裂反応において、化学式(3)で示すユニットのうち、化学式(3)におけるR<sub>3</sub>が、化学式(8)で示される残基である場合、そのスルフィド結合は、スルホキシドもしくはスルホンへ酸化される場合がある。

【0191】

【化102】



【0192】

(式中、nは、0～7の範囲内から選ばれた整数であり、複数のユニットが存在する場合、ユニット毎に異なってもよい。)

このように、炭素-炭素の二重結合を酸化剤を用いて、酸化開裂してカルボン酸を得る方法としては、例えば、過マンガン酸塩を用いる方法(J. Chem. Soc., Perkin. Trans.1, 806(1973); 非特許文献11)、重クロム酸塩を用いる方法(Org. Synth., 4, 698(1963); 非特許文献12)、過ヨウ素酸塩を用いる方法(J. Org. Chem., 46, 19(1981); 非特許文献13)硝酸を用いる方法(特開昭59-190945号公報; 特許文献29)、オゾンを用いる方法(J. Am. Chem. Soc., 81, 4273(1959)); 非特許文献14)等が知られており、更にポリヒドロキシアルカノエートに関しては、前述のMacromolecular chemistry, 4, 289-293(2001)(非特許文献10)に、ポリヒドロキシアルカノエートの側鎖末端の炭素-炭素二重結合を酸化剤として過マンガン酸カリウムを用い、反応を酸性条件下で行うことで、カルボン酸を得る方法が報告されている。本発明においても同様の方法を用いることができる。

【0193】

特に限定されないが、本発明で用いる酸化剤としては、特に過マンガン酸塩が好ましい。また、酸化剤として用いる前記過マンガン酸塩としては、過マンガン酸カリウムが一般的である。過マンガン酸塩の使用量は、酸化開裂反応が化学量論的反応であるため、化学式(16)で示すユニット1モルに対して、通常1モル当量以上、好ましくは、2～10モル当量使用するのがよい。

#### 【0194】

反応系を酸性条件下にするためには通常、硫酸、塩酸、酢酸、硝酸などの各種の無機酸や有機酸が用いられる。しかしながら、硫酸、硝酸、塩酸などの酸を用いた場合、ポリヒドロキシアлкаノエートの主鎖のエステル結合が切断され、分子量低下を引き起こす恐れがある。そのため酢酸を用いることが好ましい。酸の使用量は、化学式(16)で示すユニット1モルに対して、通常、0.2～200モル当量、好ましくは0.4～100モル当量の範囲で用いられる。0.2モル当量に満たない場合には低収率となり、200モル当量を越える場合には酸による分解物が副生するため、いずれの場合も好ましくない。また、反応を促進する目的でクラウン-エーテルを用いることができる。この場合、クラウン-エーテルと過マンガン酸塩とは、錯体を形成し、反応活性が増大する効果が得られる。クラウン-エーテルとしては、ジベンゾ-18-クラウン-6-エーテル、ジシクロ-18-クラウン-6-エーテル、18-クラウン-6-エーテルが一般的に用いられる。クラウン-エーテルの使用量は、過マンガン酸塩1モルに対して、通常0.5～2.0モル当量、好ましくは、0.5～1.5モル当量の範囲で用いることが望ましい。

#### 【0195】

また、本発明の酸化開裂反応における溶媒としては、反応に不活性な溶媒であれば特に限定されず、たとえば、水、アセトン；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類；メチルクロリド、ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類等を使用できる。これらの溶媒のなかでも、ポリヒドロキシアлкаノエートの溶解性を考慮すれば、メチルクロリド、ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類が好ましい。

#### 【0196】

本発明の前記酸化開裂反応において、化学式(16)で示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート、過マンガン酸塩及び酸は一括して最初から溶媒とともに仕込んで反応させてもよく、それぞれを連続的若しくは断続的に系内に加えながら反応させてもよい。また、過マンガン酸塩のみを先に溶媒に溶解若しくは懸濁させておき続いて、ポリヒドロキシアルカノエート及び酸を連続的若しくは断続的に系内に加えて反応させてもよく、ポリヒドロキシアルカノエートのみを先に溶媒に溶解若しくは懸濁させておき、続いて過マンガン酸塩及び酸を連続的若しくは断続的に系内に加えて反応させてもよい。さらには、ポリヒドロキシアルカノエート及び酸を先に仕込んでおき続いて過マンガン酸塩を連続的若しくは断続的に系内に加えて反応させてもよく、過マンガン酸塩及び酸を先に仕込んでおき続いてポリヒドロキシアルカノエートを連続的若しくは断続的に系内に加えて反応させてもよく、ポリヒドロキシアルカノエート及び過マンガン酸塩を先に仕込んでおき続いて酸を連続的若しくは断続的に系内に加えて反応させてもよい。

【0197】

反応温度は、通常-40～40℃、好ましくは-10～30℃とするのがよい。反応時間は、化学式(16)で示すユニットと過マンガン酸塩の量論比及び反応温度に依存するが、通常2～48時間とするのがよい。

【0198】

また、化学式(16)で示す3-ヒドロキシ- $\omega$ -(4-ビニルフェニル)アルカン酸ユニット以外に、化学式(3)で示される3-ヒドロキシ- $\omega$ -置換アルカン酸ユニット、もしくは、化学式(4)で示される3-ヒドロキシ- $\omega$ -シクロヘキシルアルカン酸ユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートを用いた場合においても同様の条件で反応を行うことが可能である。

【0199】

また、本発明は上記のポリヒドロキシアルカノエートを含有してなる荷電制御剤であり、更には該荷電制御剤を含有してなる静電荷像現像用トナーである。更には上記の静電荷像現像用トナーを、外部より帯電部材に電圧を印加し、静電潜像担持体を均一に帯電させる帯電工程と、静電潜像担持体上にトナー像を形成する現像工程と、静電潜像担持体上のトナー像を中間の転写体を介して、または、

介さずに被転写材へ転写する転写工程と、被転写材上のトナー像を熱によって定着する加熱定着工程とを有する画像形成方法であり、また該方法の各工程に対応する各手段、すなわち帯電手段、現像手段、転写手段、加熱定着手段を有する画像形成装置である。

#### 【0200】

本発明において使用するポリヒドロキシアルカノエートの構造で重要なことは、化学式(1)に示すモノマーユニットのように側鎖にカルボキシフェニル構造を有し、芳香環部分にカルボン酸が置換された構造を有していることである。これらアニオン性或いは電子吸引性の官能基を有するユニットが、負帯電性をさらに向上させるためには好ましく、実際、本発明の荷電制御剤は優れた負帯電性を有するものである。

#### 【0201】

本発明において使用するポリヒドロキシアルカノエートはバインダー樹脂に対する相溶性が良好であり、特にポリエステル系のバインダー樹脂に対する相溶性がきわめて良好である。本発明のポリヒドロキシアルカノエートを含有せしめたトナーは比帯電量が高く、その経時安定性も良好であることから、トナーを長時間保存しても静電記録の画像形成において安定して鮮明な画像を与え、また、無色の負の帯電性能をもつため、黒色の負帯電トナーおよびカラートナー何れについても製出することが出来る。

#### 【0202】

さらに、本発明のポリヒドロキシアルカノエートを構成するモノマーユニットの種類/組成比を適宜選択することにより、幅広い相溶性の制御が可能である。ここで、荷電制御剤がトナーバインダー中でミクロ相分離構造をとるよう樹脂組成を選択すると、トナーの電氣的連続性が生じないため安定に電荷を保持することが可能となる。また、本発明のポリヒドロキシアルカノエートは重金属を含まないため、懸濁重合法や乳化重合法でトナーを作成する際には、含金属の荷電制御剤で見られるような重金属による重合禁止作用がないので、安定してトナーを製出することが出来る。

#### 【0203】

### ＜P H A の ト ナ ー へ の 添 加 ＞

本発明において、上記した化合物をトナーに含有させる方法としては、トナーに内添する方法とトナーに外添する方法がある。内添する場合の添加量は、トナーバインダーと該荷電制御剤の質量割合として、通常 0.1～50質量%、好ましくは 0.3～30質量%、さらに好ましくは 0.5～20質量%の範囲で使用するのがより好ましい。0.1質量%よりも少ないと、トナーの帯電性における改良の度合いが顕著にみられず好ましくない。一方、50質量%を超えると、経済的な観点から好ましくない。また、外添する場合には、トナーバインダーと該荷電制御剤の質量割合は 0.01～5質量%とすることが好ましく、特に、メカノケミカル的にトナー表面に固着させるのが好ましい。更に、本発明のポリヒドロキシアルカノエートは、公知の荷電制御剤と組み合わせて使用することもできる。

#### 【 0 2 0 4 】

本発明のポリヒドロキシアルカノエートの数平均分子量は、通常 1,000～1,000,000 であり、好ましくは 1,000～300,000 である。1,000 未満ではトナーバインダーに完全相溶し不連続なドメインを形成しにくくなるために帯電量不足となるとともに、トナーの流動性に悪影響を与える。また、1,000,000 を超えるとトナー中に分散させるのが困難となる。

#### 【 0 2 0 5 】

本発明のポリヒドロキシアルカノエートの分子量は、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) により測定した。具体的な GPC の測定方法としては、予め上記ポリヒドロキシアルカノエートを 0.1質量% LiBr 含有ジメチルホルムアミド(DMF)、クロロホルムなどに溶解し多サンプルを同様の移動相で測定し、標準ポリスチレン樹脂の検量線から分子量分布を求めた。

#### 【 0 2 0 6 】

また、本発明においては、上記のようにして測定した重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比率(Mw/Mn)が、1～10 の範囲内にある上記ポリヒドロキシアルカノエートを使用することが好ましい。

#### 【 0 2 0 7 】

本発明において使用するポリヒドロキシアルカノエートは、20～150℃、特に4

0～150℃の融点を持つか、または融点は持たないが 20～150℃、特に 40～150℃のガラス転移点を持つことが好ましい。上記融点が 20℃未満または融点を持たずガラス転移点が 20℃未満の場合は、トナーの流動性や、保存性に悪影響を与えやすい。また、融点が 150℃を超えるかまたは融点を持たずガラス転移点が 150℃を超える場合は、荷電制御剤をトナー中に混練することが困難になり、帯電量分布が広くなりやすい。

#### 【0208】

この場合における融点  $T_m$  およびガラス転移点  $T_g$  の測定には、例えば、パーキンエルマー社製の DSC-7 のような高精度の内熱式入力補償型の示差走査熱量計を用いて測定を行なえばよい。

#### 【0209】

本発明のトナーバインダーおよび静電荷像現像トナーにおいて、トナーバインダーと該荷電制御剤の質量割合は、通常 0.1～50質量%、好ましくは 0.3～30質量%、さらに好ましくは 0.5～20質量%である。本発明の静電荷像現像トナーの組成比は、トナー質量に基づき、通常、前記荷電制御剤が 0.1～50質量%、トナーバインダーが 20～95質量%、着色材料が 0～15質量%であり、必要により磁性粉(鉄、コバルト、ニッケルなどの強磁性金属の粉末もしくはマグネタイト、ヘマタイト、フェライトなどの化合物)を着色材料としての機能を兼ねて 60質量%以下含有していてもよい。さらに種々の添加剤(滑剤(ポリテトラフルオロエチレン、低分子量ポリオレフィン、脂肪酸、もしくはその金属塩またはアミドなど)および他の荷電制御剤(含金属アゾ染料、サリチル酸金属塩など)など)を含有させることができる。また、トナーの流動性改良のために疎水性コロイダルシリカ微粉末等を用いることもできる。これら添加剤の量はトナー質量に基づき通常 10質量%以下である。

#### 【0210】

本発明のトナーにおいては、トナーバインダーの少なくとも一部が連続相を形成しており、荷電制御剤の少なくとも一部が不連続なドメインを形成していることが好ましい。不連続なドメインを形成せずにトナーバインダー中に荷電制御剤が完全相溶する場合と比較して、添加した荷電制御剤がトナー表面に露出しやす

くなり、少量の添加で効果を発現する。また、該ドメインの分散粒径は、好ましくは  $0.01 \sim 4 \mu\text{m}$  であり、さらに好ましくは  $0.05 \sim 2 \mu\text{m}$  である。 $4 \mu\text{m}$  を超えると分散性が不十分であり、帯電量分布が広くなるとともに、トナーの透明性が悪くなる問題が生じる。また、分散粒径が  $0.01 \mu\text{m}$  未満では、不連続なドメインを形成せずにトナーバインダー中に完全相溶する場合と同様であり、多量の荷電制御剤の添加が必要となる。前記荷電制御剤の少なくとも一部が不連続なドメインを形成していること、およびその分散粒径は、透過型電子顕微鏡などでトナーの切片を観察することで確認できる。界面を明瞭に観察するために、四酸化ルテニウム、四酸化オスニウムなどでトナー切片を染色した後に電子顕微鏡観察をすることも有効である。

#### 【0211】

また、本発明のポリヒドロキシアルカノエートが形成する不連続なドメインの粒径を小さくする目的で、本発明のポリヒドロキシアルカノエートに対して相溶性を有しかつトナーバインダーに対しても相溶性を有する重合体を相溶化剤として含有させることもできる。相溶化剤としては、本発明のポリヒドロキシアルカノエートの構成単量体と実質的に同じ構造を有する単量体を 50モル%以上含有する重合体鎖と、トナーバインダーの構成単量体と実質的に同じ構造を有する単量体を 50モル%以上含有する重合体鎖がグラフト状またはブロック状に結合した重合体などが挙げられる。相溶化剤の使用量は本発明のポリヒドロキシアルカノエートに対して、通常 30質量%以下であり、好ましくは 1～10質量%である。

#### 【0212】

##### <他の構成材料>

以下、本発明の静電荷像現像用トナーを構成するその他の構成材料について説明する。

#### 【0213】

##### (バインダー樹脂)

まず、バインダー樹脂としては、通常、トナーを製造する際に用いられているものであればいずれも使用することができ、特に限定されない。また、本発明の

荷電制御剤は、トナーとする前にバインダー樹脂とあらかじめ混合し、荷電制御能をもつ本発明のトナーバインダー組成物として用いることができる。例えば、バインダー樹脂としては、スチレン系ポリマー、ポリエステル系ポリマー、エポキシ系ポリマー、ポリオレフィン系ポリマーおよびポリウレタン系ポリマーなどが挙げられ、単独または混合して使用することができる。

#### 【0214】

スチレン系ポリマーとしては、スチレンと(メタ)アクリル酸エステルとの共重合体およびこれらと共重合可能な他の単量体の共重合体、スチレンとジエン系単量体(ブタジエン、イソプレンなど)との共重合体およびこれらと共重合可能な他の単量体の共重合体などが挙げられる。ポリエステル系ポリマーとしては芳香族ジカルボン酸と芳香族ジオールのアルキレンオキサイド付加物との重縮合物などが挙げられる。エポキシ系ポリマーとしては芳香族ジオールとエピクロルヒドリンとの反応物およびこれの変性物などが挙げられる。ポリオレフィン系ポリマーとしてはポリエチレン、ポリプロピレンおよびこれらと他の共重合可能な単量体との共重合体鎖などが挙げられる。ポリウレタン系ポリマーとしては芳香族ジイソシアネートと芳香族ジオールのアルキレンオキサイド付加物との重付加物などが挙げられる。

#### 【0215】

本発明において用いられるバインダー樹脂の具体例としては、以下に挙げる重合性単量体の重合体、または、これらの混合物、或いは、以下に挙げる重合性単量体を2種類以上使用して得られる共重合生成物が挙げられる。このようなものとしては、具体的には、例えば、スチレン-アクリル酸共重合体、或いはスチレン-メタクリル酸系共重合体などのスチレン系ポリマー、さらにはポリエステル系ポリマー、エポキシ系ポリマー、ポリオレフィン系ポリマーおよびポリウレタン系ポリマー等が挙げられ、好ましく使用できる。

#### 【0216】

重合性単量体の具体例としては、例えば、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、p-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメ

チルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレンの如きスチレン及びその誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンの如きエチレン不飽和モノオレフィン類；ブタジエンの如き不飽和ポリエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、弗化ビニルの如きハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニルの如きビニルエステル酸；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアрил、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如き $\alpha$ -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアрил、アクリル酸2-クロルエチル、アクリル酸フェニルの如きアクリル酸エステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルの如きビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトンの如きビニルケトン類；N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドンの如きN-ビニル化合物；ビニルナフタリン類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドの如きアクリル酸若しくはメタクリル酸誘導体；前述の $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和酸のエステル、二塩基酸のジエステル類；マレイン酸、マレイン酸メチル、マレイン酸ブチル、マレイン酸ジメチル、フタル酸、コハク酸、テレフル酸などのジカルボン酸類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、ポリオキシエチレン化ビスフェノールA等のポリオール化合物；p-フェニレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート、1,4-テトラメチレンジイソシアネート等のイソシアネート類；エチルアミン、ブチルアミン、エチレンジアミン、1,4-

ジアミノベンゼン、1,4-ジアミノブタン、モノエタノールアミン等のアミン類；ジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ビスフェノールAグリシジルエーテル、ハイドロキノンジグリシジルエーテル等のエポキシ化合物等が挙げられる。

#### 【0217】

##### (架橋剤)

本発明において使用するバインダー樹脂を形成する場合、必要に応じて下記に挙げるような架橋剤を用いることもできる。例えば、2官能の架橋剤として、ジビニルベンゼン、ビス(4-アクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、エチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,5-ペンタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール#200、#400、#600の各ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリエステル型ジアクリレート(MANDA日本化薬)、及び以上のアクリレートをメタクリレートに変えたもの等が挙げられる。

#### 【0218】

2官能以上の多官能の架橋剤としては、例えば、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタントトラアクリレート、オリゴエステルアクリレート及びそのメタクリレート、2,2-ビス(4-メタクリロキシ、ポリエトキシフェニル)プロパン、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルアソシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルトリメリレート、ジアリールクロレンデート等が挙げられる。

#### 【0219】

##### (重合開始剤)

また、本発明において使用するバインダー樹脂を形成する場合には、下記に挙

げるような重合開始剤を必要に応じて用いることができる。例えば、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、クミンパーピバレート、*t*-ブチルパーオキシラウレート、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、*t*-ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、1,1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、1,4-ビス(*t*-ブチルパーオキシカルボニル)シクロヘキサン、2,2-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)オクタン、*n*-ブチル4,4-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)バリレート、2,2-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ブタン、1,3-ビス(*t*-ブチルパーオキシ-イソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、ジ-*t*-ブチルジパーオキシイソフタレート、2,2-ビス(4,4-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、ジ-*t*-ブチルパーオキシ $\alpha$ -メチルサクシネート、ジ-*t*-ブチルパーオキシジメチルグルタレート、ジ-*t*-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、ジ-*t*-ブチルパーオキシアゼラート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジエチレングリコール-ビス(*t*-ブチルパーオキシカーボネート)、ジ-*t*-ブチルパーオキシトリメチルアジペート、トリス(*t*-ブチルパーオキシ)トリアジン、ビニルトリス(*t*-ブチルパーオキシ)シラン等が挙げられる。これらが単独或いは併用して使用できる。その使用量はモノマー 100質量部に対し、0.05質量部以上(好ましくは 0.1~15質量部)の濃度で用いられる。

### 【0220】

(他の生分解性プラスチック)

さらに本発明においては、生分解性プラスチックについても好ましく使用できる。生分解性プラスチックとしては、「エコスター」「エコスタープラス」(萩原工業)「バイオポール」(モンサント)「アジコート」(味の素)「プラクセル」

「ポリカプロラクトン」(ダイセル化学)「ショーレックス」(バイオノーレ)(昭和電工)「ラクティ」(島津製作所)「レイシア」(三井化学)等が挙げられる。

#### 【0221】

これらのバインダー樹脂と本発明の荷電制御剤の組合せは、バインダー樹脂の高分子の構造と荷電制御剤のポリマー鎖の高分子構造とができるだけ類似していることが好ましい。バインダー樹脂の高分子構造と荷電制御剤のポリマー鎖の高分子構造が大きく異なるとバインダー樹脂中への荷電制御剤の分散が不十分になりやすい。

#### 【0222】

本発明の荷電制御剤をバインダー樹脂に内添する質量割合は、通常 0.1～50質量%、好ましくは 0.3～30質量%、さらに好ましくは、0.5～20質量%である。ここで、内添する荷電制御剤の質量割合が 0.1質量%未満であると、帯電量が低く、50質量%を超えるとトナーの帯電安定性が悪くなる。

#### 【0223】

##### <着色剤>

本発明の静電荷像現像用トナーを構成する着色剤としては、通常、トナーを製造する際に用いられているものであればいずれも使用でき、特に限定されるものではない。例えば、カーボンブラック、チタンホワイト、その他あらゆる顔料及び/または染料を用いることができる。

#### 【0224】

例えば、本発明の静電荷像現像用トナーを磁性カラートナーとして使用する場合には、着色剤としては、例えば、C.I.ダイレクトレッド1、C.I.ダイレクトレッド4、C.I.アシッドレッド1、C.I.ベーシックレッド1、C.I.モダンレッド30、C.I.ダイレクトブルー1、C.I.ダイレクトブルー2、C.I.アシッドブルー9、C.I.アシッドブルー15、C.I.ベーシックブルー3、C.I.ベーシックブルー5、C.I.モダントブルー7、C.I.ダイレクトグリーン6、C.I.ベーシックグリーン4、C.I.ベーシックグリーン6等がある。顔料としては、黄鉛、カドミウムイエロー、ミネラルファストイエロー、ネーブルイエロー、ナフトールイエローS、ハンザイエローG、パーマネントイエローNCG、タート

ラジンレーキ、赤口黄鉛、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジGTR、ピラズロンオレンジ、ベンジジンオレンジG、カドミウムレッド、パーマネントレッド4R、ウオッチングレッドカルシウム塩、エオシンレーキ、ブリリアントカーミン3B、マンガン紫、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、ファーストスカイブルー、インダンスレンブルーBC、クロムグリーン、酸化クロム、ピグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキ、ファイナルイエローグリーンG等を使用することができる。

#### 【0225】

また、本発明の静電荷像現像用トナーを二成分フルカラー用トナーとして使用する場合には、着色剤として次の様なものを使用することができる。例えば、マゼンタ色トナー用の着色顔料としては、C.I.ピグメントレッド1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、21、22、23、30、31、32、37、38、39、40、41、48、49、50、51、52、53、54、55、57、58、60、63、64、68、81、83、87、88、89、90、112、114、122、123、163、202、206、207、209、C.I.ピグメントバイオレット19、C.I.バットレッド1、2、10、13、15、23、29、35等が挙げられる。

#### 【0226】

本発明においては、上記に挙げた顔料を単独で使用しても構わないが、染料と顔料とを併用して、その鮮明度を向上させた方がフルカラー画像の画質の点からより好ましい。その場合に使用し得るマゼンタ用染料としては、C.I.ソルベントレッド1、3、8、23、24、25、27、30、49、81、82、83、84、100、109、121、C.I.ディスパースレッド9、C.I.ソルベントバイオレット8、13、14、21、27、C.I.ディスパースバイオレット1等の油溶染料、C.I.ベーシックレッド1、2、9、12、13、14、15、17、18、22、23、24、27、29、32、34、35、36、37、38、39、40、C.I.ベーシックバイオレット1、3、7、10、14、15、21、25、26、27、28等の塩基性染料が挙げられる。

#### 【0227】

その他の着色顔料としては、シアン用着色顔料としては、C.I.ピグメントブ

ルー 2、3、15、16、17、C.I. バットブルー 6、C.I. アシッドブルー 45、または、フタロシアニン骨格にフタルイミドメチル基を 1～5 個置換した銅フタロシアニン顔料等が挙げられる。

#### 【0228】

イエロー用着色顔料としては、C.I. ピグメントイエロー 1、2、3、4、5、6、7、10、11、12、13、14、15、16、17、23、65、73、83、C.I. バットイエロー 1、3、20 等が挙げられる。

#### 【0229】

上記したような染料及び顔料は、単独で使用してもよく、さもないければ、所望とするトナーの色調を得るために任意に混合して使用してもよい。なお、環境保全や人体に対する安全性などを考慮した場合には、各種の食用色素を好適に使用できる。上記したような着色剤のトナー中の含有量は、所望とする着色効果などに応じて広く変更することが可能である。通常、最も良好なトナー特性を得るため、すなわち、印字の着色力、トナーの形状安定性、トナーの飛散などを考慮した場合、これらの着色剤は、通常、バインダー樹脂 100 質量部に対して、0.1～60 質量部好ましくは 0.5～20 質量部程度の割合で使用される。

#### 【0230】

##### <トナーの他の成分>

本発明の静電荷像現像用トナー中には、上記したバインダー樹脂及び着色剤成分の他に、本発明の効果に悪影響を与えない範囲で(バインダー樹脂成分の含有量より少ない割合で)以下の化合物を含有させてもよい。例えば、シリコーン樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、低分子量ポリエチレンまたは低分子量ポリプロピレンの如き脂肪族または脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、及び、塩素化パラフィン、パラフィンワックス等である。これらの中でも好ましく用いられるワックス類としては、具体的には、低分子量ポリプロピレン及びこの副生成物、低分子量ポリエステル及びエステル系ワックス、脂肪族の誘導体が挙げられる。これらのワックスから、種々の方法によりワックスを分子量により分別したワックスも本発明に好ましく用いられる。また、分

別後に酸価やブロック共重合、グラフト変性を行なってもよい。

### 【0231】

特に、本発明の静電荷像現像用トナーにおいては、上記したようなワックス成分を含み、しかも透過型電子顕微鏡(TEM)を用いてトナーの断層観察を行なった場合に、これらのワックス成分が、バインダー樹脂中に実質的に球状及び/または紡錘形の島状に分散されている場合に優れた特性のトナーとなる。

### 【0232】

#### <トナーの作成方法>

上記のような構成を有する本発明の静電荷像現像用トナーを作製する具体的な方法としては、従来公知の方法をいずれも用いることができる。本発明の静電荷像現像用トナーは、例えば、下記の工程によってトナーを得る、所謂粉碎法によって作製できる。即ち、具体的には、上記ポリヒドロキシアルカノエートと、バインダー樹脂等の樹脂類、その他、必要に応じて添加されるワックスを、ヘンシェルミキサー、ボールミル等の混合器により充分混合してから、加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて熔融混練して樹脂類をお互いに相溶せしめた中に、着色剤としての顔料、染料、または磁性体、必要に応じて添加される金属化合物等の添加剤を分散または溶解せしめ、冷却固化後、ジェットミル、ボールミル等の粉碎機により固化物を粉碎した後、分級を行なって所望の粒径を有する本発明の静電荷像現像用トナーを得ることができる。尚、上記分級工程においては、生産効率上、多分割分級機を用いることが好ましい。

### 【0233】

また、バインダー樹脂と上記ポリヒドロキシアルカノエートを溶剤(トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、クロロホルム、エチレンジクロライドなどのハロゲン化物、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトンおよびジメチルホルムアミドなどのアミドなど)を用い、溶液混合し、攪拌処理後、水中に投じて再沈澱せしめ、濾過、乾燥後、ジェットミル、ボールミル等の粉碎機により固化物を粉碎した後、分級を行なって所望の粒径を有する本発明の静電荷像現像用トナーを得ることもできる。尚、上記分級工程においては、生産効率上、多分割分級機を用いることが好ましい。

## 【0234】

また、本発明の静電荷像現像用トナーは、下記のような所謂重合法によって作製することもできる。即ち、この場合には、上記ポリヒドロキシアルカノエートと、重合性単量体、着色剤としての顔料、染料、または磁性体、必要に応じて、架橋剤、重合開始剤、ワックス、その他の添加剤等の材料を混合分散し、界面活性剤等の存在下、水系分散媒体中で懸濁重合することにより重合性着色樹脂粒子を合成し、得られた粒子を固液分離した後、乾燥し、必要に応じて分級を行なって本発明の静電荷像現像用トナーを得ることができる。

## 【0235】

さらには、荷電制御剤を含まない着色微粒子を上記方法により調製し、次いで上記ポリヒドロキシアルカノエートを単独もしくはコロイダルシリカ等の外添剤と共にメカノケミカル的な方法等により粒子表面に固着添加することも出来る。

## 【0236】

(シリカ外添剤)

本発明においては、上記のような方法によって作製されたトナーに、帯電安定性、現像性、流動性、耐久性向上のため、シリカ微粉末を外添することが好ましい。この際に用いられるシリカ微粉末としては、BET法で測定した窒素吸着による比表面積が  $20\text{m}^2/\text{g}$  以上(特に  $30\sim 400\text{m}^2/\text{g}$ )の範囲内のものが良好な結果を与える。この場合のシリカ微粉末の量としては、トナー粒子 100質量部に対して、シリカ微粉体を  $0.01\sim 8$  質量部、好ましくは  $0.1\sim 5$  質量部程度使用することが好ましい。この際に使用するシリカ微粉末としては、必要に応じて、疎水化及び帯電性コントロールの目的で、シリコーンワニス、各種変性シリコーンワニス、シリコーンオイル、各種変性シリコーンオイル、シランカップリング剤、官能基を有するシランカップリング剤、その他の有機ケイ素化合物の如き処理剤で処理されたものを使用することが好ましい。これらの処理剤は混合して使用してもよい。

## 【0237】

(無機粉体)

また、トナーの現像性及び耐久性を向上させるために、次に挙げるような無機

粉体を添加することも好ましい。例えば、マグネシウム、亜鉛、アルミニウム、セリウム、コバルト、鉄、ジルコニウム、クロム、マンガン、ストロンチウム、錫、アンチモンの如き金属の酸化物；チタン酸カルシウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸ストロンチウムの如き複合金属酸化物；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸アルミニウムの如き金属塩；カオリンの如き粘土鉱物；アパタイトの如きリン酸化合物；炭化ケイ素、窒化ケイ素の如きケイ素化合物；カーボンブラックやグラファイトの如き炭素粉末が挙げられる。これらの中でも、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化コバルト、二酸化マンガン、チタン酸ストロンチウム、チタン酸マグネシウムの微粉体を使用することが好ましい。

#### 【0238】

(滑剤)

更に、下記に挙げるような滑剤粉末をトナーに添加してもよい。例えば、テフロン、ポリフッ化ビニリデンの如きフッ素樹脂；フッ化カーボンの如きフッ素化合物；ステアリン酸亜鉛の如き脂肪酸金属塩；脂肪酸、脂肪酸エステル、脂肪酸誘導体；硫化モリブデン等が挙げられる。

#### 【0239】

<キャリアについて>

上記のような構成を有する本発明の静電荷像現像用トナーは、単独で非磁性一成分現像剤として使用されたり、磁性キャリアとともに磁性二成分現像剤を構成したりする非磁性トナーや、単独で磁性一成分トナーとして使用される磁性トナー等の、従来公知の種々のトナーに適用することができる。ここで二成分現像方法に用いる場合のキャリアとしては、従来知られているものをいずれも使用することができる。具体的には、表面酸化または未酸化の鉄、ニッケル、コバルト、マンガン、クロム、希土類の如き金属及びそれらの合金または酸化物で形成される平均粒径 20~300  $\mu\text{m}$  の粒子を、キャリア粒子として使用できる。また、本発明において用いるキャリアは、上記したキャリア粒子の表面が、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、シリコーン系樹脂、フッ素系樹脂、ポリエステル樹脂の如き物質によって付着または被覆されているものであることが好ましい。

#### 【0240】

### <磁性トナー>

本発明の静電荷像現像用トナーは、磁性材料をトナー粒子中に含有させ磁性トナーとしてもよい。この場合には、磁性材料に、着色剤の役割を兼ねさせることもできる。この際に使用される磁性材料としては、マグネタイト、ヘマタイト、フェライトの如き酸化鉄；鉄、コバルト、ニッケルのような金属或いはこれらの金属とアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムのような金属との合金及びその混合物が挙げられる。本発明において用いることのできるこれらの磁性材料としては、平均粒子径が $2\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$ 程度のものが好ましい。トナー中に含有させる量としては、バインダー樹脂 100質量部に対し 20～200質量部、特に好ましくは、バインダー樹脂 100質量部に対して 40～150質量部とすることが好ましい。

### 【0241】

更に、高画質化を達成するためには、より微小な潜像ドットを忠実に現像することを可能にする必要があり、そのためには、例えば、本発明の静電荷像現像用トナー粒子の重量平均径が $4\mu\text{m}\sim 9\mu\text{m}$ の範囲内となるように調整することが好ましい。即ち、重量平均径が $4\mu\text{m}$ 未満のトナー粒子では、転写効率の低下が生じ、感光体上に転写残トナーが多く残り易く、カブリ・転写不良に基づく画像の不均一ムラの原因となり易く、好ましくない。また、トナー粒子の重量平均径が $9\mu\text{m}$ を超える場合には、文字やライン画像の飛び散りが生じ易い。

### 【0242】

本発明において、トナーの平均粒径及び粒度分布は、コールターカウンター TA-II型或いはコールターマルチサイザー(コールター社製)等を用い、個数分布、体積分布を出力するインターフェイス(日科機製)及びPC-9801 パーソナルコンピュータ(NEC製)を接続して測定した。その際に使用する電解液として、1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調製する。電解液としては、例えば、市販のISOTON R-II(コールターサイエンティフィックジャパン社製)を使用することもできる。具体的な測定法としては、上記電解水溶液 100～1

50ml 中に、分散剤として界面活性剤(好ましくは、アルキルベンゼンスルホン酸塩を使用する)を 0.1~5 ml 加え、更に、測定試料を 2~20mg 加えて測定用試料とする。測定の際には、この測定試料が懸濁された電解液を超音波分散器で約 1~3 分間分散処理を行なった後、前記コールターカウンター TA-II 型によりアパーチャーとして  $100\mu\text{m}$  アパーチャーを用いて、 $2\mu\text{m}$  以上のトナーの体積、個数を測定し、体積分布と個数分布とを算出した。それから、本発明に係わる体積分布から求めた体積基準の重量平均粒径( $D_4$ )、個数分布から求めた個数基準の長さ平均粒径( $D_1$ )を求めた。

#### 【0243】

##### <帯電量>

また、本発明の静電荷像現像用トナーは、単位質量あたりの帯電量(二成分法)が  $-10\sim-80\mu\text{C/g}$ 、より好ましくは  $-15\sim-70\mu\text{C/g}$  であることが、電圧を印加した転写部材を用いる転写方法において転写効率を向上させる上で好ましい。

#### 【0244】

本発明において使用した二成分法による帯電量(二成分トリボ)の測定法を以下に示す。測定には、図11に示した帯電量測定装置を使用した。まず、一定環境下、キャリアとして EFV 200 / 300(パウダーテック社製)を用い、該キャリア 9.5g に対して、測定対象のトナー 0.5g を加えた混合物を、50~100ml 容量のポリエチレン製の瓶に入れ、振幅を一定にした振とう機に設置して、振とう条件を、振幅 100mm、振とう速度 1 分間 100 回往復に設定し、一定時間振とうする。次いで、図11に示した帯電量測定装置の底に 500 メッシュのスクリーン 43 がある金属製の測定容器 42 に、前記混合物 1.0~1.2g を入れて、金属製のフタ 44 をする。この時の測定容器 42 全体の質量を秤かり  $W_1(\text{g})$  とする。次に、不図示の吸引機(測定容器 22 と接する部分は少なくとも絶縁体)で吸引口 47 から吸引し、風量調節弁 46 を調節して真空計 45 の圧力が  $2450\text{Pa}(250\text{mmAq})$  になるようにする。この状態で一分間吸引を行なって、トナーを吸引除去する。この時の電位計 49 の電位を  $V(\text{ボルト})$  とする。ここで 48 はコンデンサーであり容量を  $C(\mu\text{F})$  とする。また、吸引後の測定機全体の質量を秤かり  $W_2(\text{g})$  とする。トナーの摩擦帯電量( $\mu\text{C/g}$ )は、これらの測定値から、下式によって計算さ

れる。

$$\text{摩擦帯電量}(\mu\text{C/g}) = C \times V / (W_1 - W_2)$$

#### <バインダー樹脂の分子量分布>

また、本発明の静電荷像現像用トナーの構成材料に用いられるバインダー樹脂としては、特に、粉碎法で作製した場合に、GPCによる分子量分布において、低分子量領域におけるピークが 3,000~15,000 の範囲にあるようにすることが好ましい。即ち、低分子量領域における GPC ピークが 15,000 を超えると、転写効率の向上が十分なものが得られ難くなる場合がある。また、低分子量領域における GPC ピークが 3000 未満のバインダー樹脂を用いると、表面処理時に融着を生じ易くなるので、好ましくない。

#### 【0245】

本発明において、バインダー樹脂の分子量は、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) により測定した。具体的な GPC の測定方法としては、予めトナーを THF (テトラヒドロフラン) 溶剤でソックスレー抽出器を用いて 20 時間抽出を行なったサンプルを測定用に用い、カラム構成は、昭和電工製 A-801、802、803、804、805、806、807 を連結し標準ポリスチレン樹脂の検量線を用い分子量分布を測定した。また、本発明においては、上記のようにして測定した重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比率(Mw/Mn)が、2~100 の範囲内にあるバインダー樹脂を使用することが好ましい。

#### 【0246】

##### <トナーのガラス転移点>

更に、本発明のトナーは、適宜な材料を用いることによって、定着性、保存性の観点から、そのガラス転移点  $T_g$  が、 $40^{\circ}\text{C}$ ~ $75^{\circ}\text{C}$ 、更に好ましくは、 $52^{\circ}\text{C}$ ~ $70^{\circ}\text{C}$  となるように調製されることが好ましい。この場合におけるガラス転移点  $T_g$  の測定には、例えば、パーキンエルマー社製の DSC-7 のような高精度の内熱式入力補償型の示差走査熱量計を用いて測定を行なえばよい。測定方法としては、ASTM D 3418-82 に準じて行なう。本発明においては、ガラス転移点  $T_g$

を測定する場合に、測定試料を 1 回昇温して全履歴をとった後、急冷し、再度、温度速度 10℃/min、温度 0～200℃の範囲で昇温させたときに測定される DSC 曲線を用いるとよい。

#### 【0247】

##### ＜画像形成方法＞

上記で説明した構成を有する本発明の静電荷現像用トナーは、少なくとも、外部より帯電部材に電圧を印加して、静電潜像担持体に帯電を行なう帯電工程と、帯電された静電潜像担持体に静電荷像を形成する工程と、該静電荷像をトナーにより現像してトナー像を静電潜像担持体上に形成する現像工程と、静電潜像担持体上のトナー像を被記録材へ転写する転写工程と、被記録材上のトナー像を加熱定着する加熱定着工程とを有する画像形成方法、或いは、転写工程が、静電潜像担持体上のトナー像を中間の転写体に転写する第 1 の転写工程と、該中間の転写体上のトナー像を被記録材に転写する第 2 の転写工程とからなる画像形成方法に適用することが特に好ましい。

#### 【0248】

##### 【実施例】

次に、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。なお、これら実施例は、本発明にかかる最良の実施形態の一例ではあるものの、本発明は、これら実施例の形態によって、限定されるものではない。また、以下の配合における部数は全て質量部である。

#### 【0249】

まず、本発明の荷電制御剤の製造方法の例として、本発明におけるポリヒドロキシアルカノエートの微生物生産工程及びその後の化学処理工程を有する製造方法を以下に示す(実施例 A-1～A-4)。

#### 【0250】

##### (実施例 A-1)

上記一般式(17)で示される  $\omega$ -(4-ビニルフェニル)アルカン酸として、5-(4-ビニルフェニル)吉草酸を、一般式(18)で示される  $\omega$ -置換アルカン酸として、5-フェニル吉草酸を含み、さらに、ペプチド類として、ポリペプトンを添加し

た培地を、下記する手順で調製した。前記M9培地1000mlに、ポリペプトン(和光純薬)5.0gと5-フェニル吉草酸0.8912gとを溶解し、2000ml容振とうフラスコに入れて、オートクレーブにより滅菌した。前記の加熱滅菌処理後、室温まで冷却し、5-(4-ビニルフェニル)吉草酸0.2043gを加え、よく攪拌して、培地を調製した。

#### 【0251】

予め、ポリペプトン0.5%を含むM9培地にシュードモナス チコリアイ YN2株を蒔種し、30℃、8時間振とう培養して、菌体培養液を作製した。基質の5-(4-ビニルフェニル)吉草酸と5-フェニル吉草酸を含む前記培地に、この培養液5mlを加え、30℃、39時間培養した。培養後、遠心分離により菌体を収穫し、メタノールで洗浄した後凍結乾燥した。

#### 【0252】

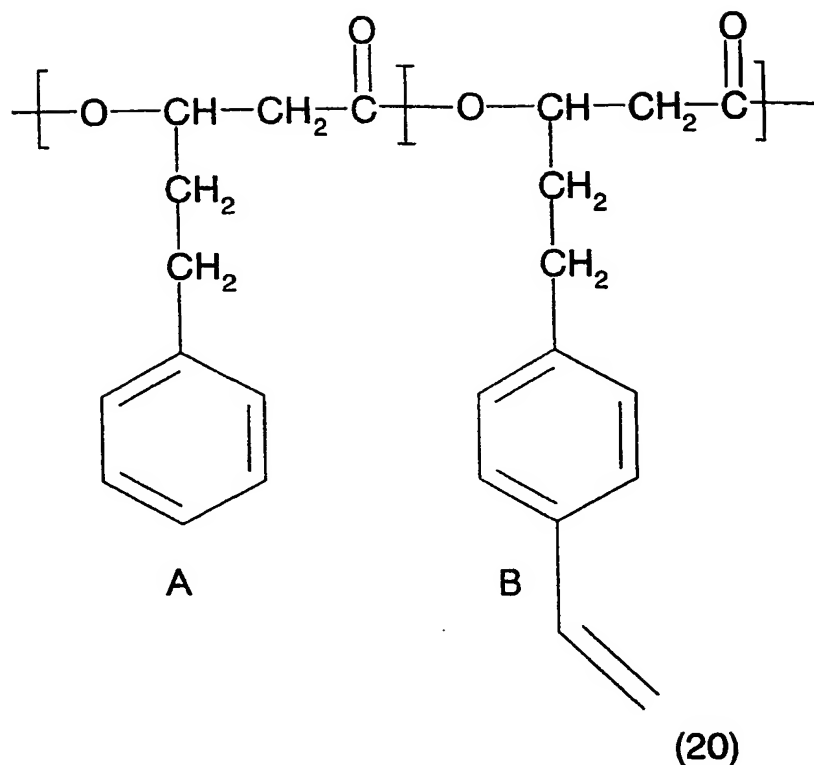
乾燥菌体重量を秤量後、クロロホルムを加え、25℃で72時間攪拌することにより、菌体内に蓄積されているポリマーを抽出した。抽出されたポリマーを溶解しているクロロホルム溶液を濾過する。そのクロロホルム濾液をエバポレーターにより濃縮した後、ポリマーをアセトンに再溶解させ、不溶部分を濾過により除去する。次いで、その濾液をエバポレーターにより濃縮した後、冷メタノールで沈澱固化した部分を集め、減圧乾燥して、目的とするポリマーを回収した。前記の回収工程によって、回収されたポリマーの乾燥重量を秤量した。

#### 【0253】

回収されたポリマーについて、その構造決定を、 $^1\text{H}$ -NMR (FT-NMR: Bruker DPX400;  $^1\text{H}$ 共鳴周波数:400MHz; 測定核種: $^1\text{H}$ ; 使用溶媒: $\text{CDCl}_3$ ; reference:キャピラリ封入TMS/ $\text{CDCl}_3$ ; 測定温度:室温)によって行ったところ、下記式(20):

#### 【0254】

## 【化103】



## 【0255】

に示すユニットを、含有比率(モル%) A:B=83:17で含有しているポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。得られたポリマーの<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを図1に示す。

## 【0256】

加えて、かかるポリマーの平均分子量を、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した(東ソー HLC-8220 GPC; カラム:東ソー TSK-GEL SuperHM-H; 溶媒:クロロホルム; ポリスチレン換算)。

## 【0257】

表1に、上記の工程で得られた菌体乾燥重量、回収されたポリマーの乾燥重量、乾燥菌体当たりの回収ポリマー重量比、ならびに、得られたポリマーの数平均分子量、重量平均分子量、その分子量分布を併せて表1に示す。

## 【0258】

【表 1】

表1:ポリマーの生産性

CDW (mg/L)	PDW (mg/L)	P/C %	Mn ( $\times 10^4$ )	Mw ( $\times 10^4$ )	Mw/Mn
1205	600	49.8	5.9	12.1	2.1

【0259】

CDW:菌体乾燥重量; PDW:ポリマー乾燥重量;

P/C:菌体乾燥重量/ポリマー乾燥重量;

Mn:数平均分子量; Mw:重量平均分子量;

Mw/Mn:分子量分布。

【0260】

(実施例A-2)

窒素雰囲気下、100mlフラスコに3-ヒドロキシ- $\omega$ -(4-ビニルフェニル)吉草酸ユニットを含むポリエステル0.3061g、18-クラウン-6-エーテル0.1923g、ジクロロメタン10.0mlを入れて、攪拌した。フラスコを氷浴につけて、反応系を0℃にした。30分後、過マンガン酸カリウム0.1517gを加え、アルミホイルで反応容器を包み、21時間攪拌した。反応終了後、亜硫酸水素ナトリウムを溶解させた水を加え、その反応溶液をメタノールに再沈殿させることにより、ポリマーを回収した。ここで得られたポリマーを、クロロホルムを用いて透析を行い、精製した。

【0261】

得られたポリマーの構造決定は、 $^1\text{H}$ -NMR (FT-NMR: Bruker DPX400; 共鳴周波数:400MHz; 測定核種: $^1\text{H}$ ; 使用溶媒:重クロロホルム; 測定温度:室温)、フーリエ変換-赤外吸収(FT-IR)スペクトル(Nicolet AVATAR360 FT-IR)により分析を行った。その結果、 $1693\text{cm}^{-1}$ に新たにカルボン酸に由来する吸収が見られたことから、得られたPHAは3-ヒドロキシ- $\omega$ -(4-カルボキシフェニル)吉草酸ユニットを有することが判明した。得られたポリマーの $^1\text{H}$ -NMRスペクトルを図2に示す。

【0262】

更に、得られたPHAのユニットを算出するため、トリメチルシリルジアゾメタンを用いPHAの側鎖末端にあるカルボキシル基をメチルエステル化することで算出を行った。

#### 【0263】

目的物であるPHA 30mgを100ml容ナスフラスコ中に加え、クロロホルム2.1ml、メタノール0.7mlを加えて溶解した。これに2 mol/Lのトリメチルシリルジアゾメタン-ヘキサン溶液(Aldrich)0.5mlを加えて、室温で30分間攪拌した。反応終了後、エバポレーターにより留去した後、ポリマーを回収した。これをメタノール50mlで洗浄後、ポリマーを回収した。減圧乾燥することでPHAを32mg得た。

#### 【0264】

前述と同様の方法を用いてNMR分析を行った結果より、得られたPHAは3-ヒドロキシ- $\omega$ -(4-カルボキシフェニル)吉草酸ユニットを、17モル%含有することが明らかになった。

#### 【0265】

(実施例A-3)

2000ml容振盪フラスコを3本用意し、各々にポリペプトン(和光純薬)0.5wt%、5-(フェニルスルファニル)吉草酸6.0mmol/L及び、5-(4-ビニルフェニル)吉草酸1mmol/Lを前記M9培地1000mlに溶解し、2000ml容振盪フラスコに入れてオートクレーブにより滅菌した後、室温まで冷却した。調整した培地中に、予めポリペプトン0.5%を含むM9培地で8時間振盪培養したシュードモナス・チコリアイ YN2株の培養液を各々10ml加え、30℃、38時間培養した。培養後、培養液を纏めて、遠心分離により菌体を回収し、メタノール洗浄した後乾燥した。乾燥菌体を秤量後、クロロホルムを加え、35℃で25時間攪拌することによりポリマーを抽出した。ポリマーが抽出されたクロロホルムを0.45 $\mu$ mメンブランフィルターにより濾過し、エバポレーターにより濃縮した後、冷メタノール中に再沈殿し、ポリマーを回収した。その後、減圧乾燥して、目的とするポリマーを得た。

#### 【0266】

得られたポリマーを秤量した結果、本例では、PHA 1111mg(乾燥重量)が得られた。

### 【0267】

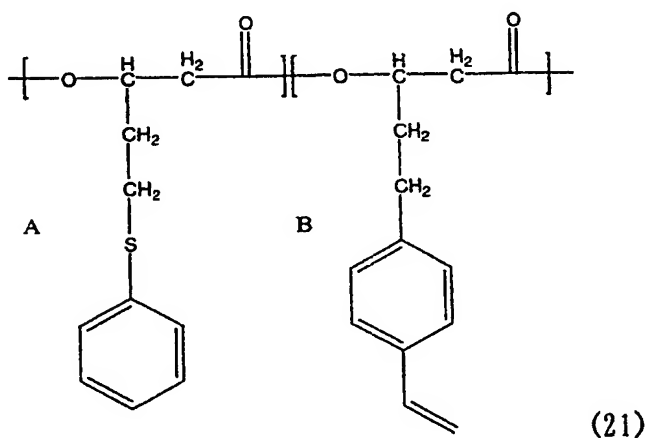
得られたPHAの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC; 東ソーHLC-8220、カラム; 東ソー TSK-GEL SuperHM-H、溶媒; クロロホルム、ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n=105000$ であった。

### 【0268】

更に、得られたPHAの構造を特定するため、実施例A-1と同様の条件でNMR分析を行った。得られたポリマーの $^1\text{H}$ -NMRスペクトルを図3に示す。その結果、モノマーユニットとして以下の化学式(21)に示す3-ヒドロキシ-5-(フェニルスルファニル)吉草酸ユニット、3-ヒドロキシ- $\omega$ -(4-ビニルフェニル)吉草酸ユニットを含むポリヒドロキシアлкаノエート共重合体であることが確認された。

### 【0269】

#### 【化104】



### 【0270】

また、そのユニットの割合は $^1\text{H}$ -NMRスペクトルより、3-ヒドロキシ-5-(フェニルスルファニル)吉草酸70mol%、3-ヒドロキシ- $\omega$ -(4-ビニルフェニル)吉草酸20mol%、その他(炭素数4~12の直鎖3-ヒドロキシアлкаノ酸)10mol

%であることを確認した。

### 【0271】

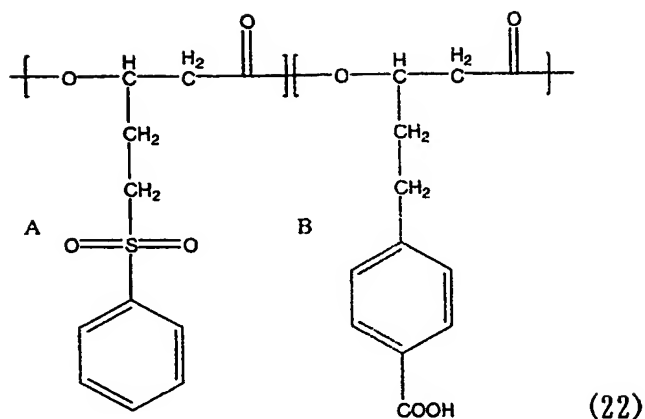
#### (実施例A-4)

実施例A-3で得られたポリヒドロキシアлкаノート302mgを200mlナスフラスコ中に加え、ジクロロメタン20mlを加えて溶解した。これを氷浴下に置き、酢酸3ml、18-クラウン-6-エーテル1103mgを加えて攪拌した。次に氷浴下で過マンガン酸カリウム877mgをゆっくり加えて、室温で21時間攪拌した。反応終了後、水50ml及び亜硫酸水素ナトリウムを3050mg加えた。その後、1.0mol/L(1.0N)塩酸により液性をpH1にした。混合溶液中のジクロロメタンをエバポレーターにより留去した後、溶液中のポリマーを回収した。これを純水150mlで洗浄した後、150mlメタノールで洗浄し、さらに、150mlの純水で2回洗浄した後、最後に50mlのメタノールで洗浄しポリマーを回収した。減圧乾燥することで目的とするPHAを342mg得た。

更に、得られたPHAの構造を特定するため、 $^1\text{H}$ -NMR(FT-NMR:Bruker DPX400; 共鳴周波数:400MHz; 測定核種: $^1\text{H}$ ; 使用溶媒:重DMSO; 測定温度:室温)、分析を行った。得られたポリマーの $^1\text{H}$ -NMRスペクトルを図4に示す。その結果、モノマーユニットとして以下の化学式(22)に示す3-ヒドロキシ-5-(フェニルスルホニル)吉草酸ユニット、3-ヒドロキシ- $\omega$ -(4-カルボキシフェニル)吉草酸ユニットを含む、ポリヒドロキシアлкаノエート共重合体であることが確認された。

### 【0272】

## 【化105】



## 【0273】

更に、得られたPHAのユニットを算出するため、トリメチルシリルジアゾメタンを用いPHAの側鎖末端にあるカルボキシル基をメチルエステル化することで算出を行った。

## 【0274】

目的物であるPHA 30mgを100ml容ナスフラスコ中に加え、クロロホルム2.1ml、メタノール0.7mlを加えて溶解した。これに2 mol/Lのトリメチルシリルジアゾメタン-ヘキサン溶液(Aldrich)0.5mlを加えて、室温で30分間攪拌した。反応終了後、エバポレーターにより留去した後、ポリマーを回収した。これをメタノール50mlで洗浄後、ポリマーを回収した。減圧乾燥することでPHAを31mg得た。

## 【0275】

前述と同様の方法を用いてNMR分析を行った。その結果、ユニットの割合は、<sup>1</sup>H-NMRスペクトルより、3-ヒドロキシ-5-(フェニルスルホニル)吉草酸7.4mol%、3-ヒドロキシ-ω-(4-カルボキシフェニル)吉草酸ユニット17mol%、その他(炭素数4~12の直鎖3-ヒドロキシアルカン酸)9mol%であることを確認した。

## 【0276】

実施例A-2のようにして得られた化合物を例示化合物(1)、実施例A-3のようにして得られた化合物を例示化合物(S1)とし実施例B-1以降に用いた。

## 【0277】

次に、本発明の方法から選択される方法で実施例A-2、A-4のように製造された荷電制御剤を用いて各種トナーを製造し、評価を行なった(実施例B-1～B-16、C-1～C-16)。

## 【0278】

(実施例B-1)

先ず、高速攪拌装置TK-ホモミキサーを備えた2リットル用の四つ口フラスコ中に、 $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 水溶液を添加し、回転数を 10,000 rpmに調整し、60℃に加熱せしめた。ここに $\text{CaCl}_2$ 水溶液を徐々に添加していき、微小な難水溶性分散剤 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を含む水系分散媒体を調製した。

## 【0279】

一方、下記組成をボールミルを用いて3時間分散させた後、離型剤(エステルワックス)10質量部と、重合開始剤である2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)10質量部を添加して重合性単量体組成物を調製した。

## 【0280】

- |                            |        |
|----------------------------|--------|
| ・スチレン単量体                   | 82質量部  |
| ・エチルヘキシルアクリレート単量体          | 18質量部  |
| ・ジビニルベンゼン単量体               | 0.1質量部 |
| ・シアン着色剤(C.I. ピグメントブルー 15)  | 6 質量部  |
| ・酸化ポリエチレン樹脂(分子量 3200、酸価 8) | 5 質量部  |
| ・例示化合物(1)                  | 2 質量部。 |

## 【0281】

次に、上記で得られた重合性単量体組成物を、先に調製した水系分散媒体中に投入し、回転数 10,000 rpmを維持しつつ造粒した。その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ、65℃で3時間反応させた後、80℃で6時間重合させて重合反応を終了した。反応終了後、懸濁液を冷却し、酸を加えて難水溶性分散剤 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を溶解した後、濾過、水洗、乾燥して青色重合粒子(1)を得た。得られた青色重合粒子(1)のコールターカウンターマルチサイザー(コールター社製)を用いて測定した粒度は、重量平均粒径 $6.8\mu\text{m}$ で、微粉量(個数分布における  $3.17\mu\text{m}$ 以下

の粒子の存在割合)は 4.9 個数%であった。

#### 【0282】

上記で調製した青色重合粒子(1)100質量部に対して、流動向上剤としてヘキサメチルジシラザンで処理した疎水性シリカ微粉体(BET: 270m<sup>2</sup>/g)1.3質量部をヘンシェルミキサーで乾式混合して外添し、本実施例の青色トナー(1)とした。更に、この青色トナー(1)7質量部と樹脂コート磁性フェライトキャリア(平均粒子径: 45 $\mu$ m)93質量部とを混合して、磁気ブラシ現像用の2成分系青色現像剤(1)を調製した。

(実施例C-1)

例示化合物(1)の代わりに、例示化合物(S1)を2質量部使用する以外は実施例B-1と同様の方法で、実施例C-1の青色トナー(S1)を得た。また、これを用いて実施例B-1と同様にして、2成分系青色現像剤(S1)を得た。

#### 【0283】

(比較例B-1)

例示化合物を使用しない点以外は実施例B-1と同様の方法により、比較例B-1の青色トナー(2)を得た。このトナーの特性を実施例B-1と同様に測定し、その結果を表2に示した。また、これを用いて実施例B-1と同様にして、比較例B-1の2成分系青色現像剤(2)を得た。

#### 【0284】

<評価>

上記実施例B-1、C-1で得られた2成分系青色現像剤(1)、(S1)および比較例B-1で得られた2成分系青色現像剤(2)について、常温常湿(25℃、60%RH)、及び高温高湿(30℃、80%RH)のそれぞれの環境下で、先に述べた帯電量の測定方法を用いて、10秒、及び300秒攪拌後のトナーの帯電量を測定した。そして、2成分ブローオフ帯電量の測定値から少数以下第2位を四捨五入し、下記の基準で評価した。その結果を表2にまとめて示した。

#### 【0285】

[帯電性]

◎:非常に良好(-20 $\mu$ C/g 以下)

○:良好(-19.9~-10.0 $\mu$  C/g)

△:実用可(-9.9~-5.0 $\mu$  C/g)

×:実用不可(-4.9 $\mu$  C/g 以上)。

#### 【0 2 8 6】

(実施例B-2、C-2)

例示化合物(1)、(S 1)を 2.0質量部を用い、シアン着色剤の代わりにイエロー着色剤(ハンザイエローG)を使用する以外は、実施例B-1と同様の方法により、実施例B-2、C-2のイエロートナー(1)、(S 1)を得た。これらのトナーの特性を実施例B-1と同様に測定し、その結果を表2に示した。また、これを用いて実施例B-1と同様にして、2成分系イエロー現像剤(1)、(S 1)を得た。

#### 【0 2 8 7】

(比較例B-2)

例示化合物を使用しない点およびシアン着色剤の代わりにイエロー着色剤(ハンザイエローG)を使用する点以外は実施例B-1と同様の方法により、比較例B-2のイエロートナー(2)を得た。このトナーの特性を実施例B-1と同様に測定し、その結果を表2に示した。また、これを用いて実施例B-1と同様にして、比較例B-2の2成分系イエロー現像剤(2)を得た。

#### 【0 2 8 8】

<評価>

上記実施例B-2、C-2で得られた2成分系イエロー現像剤(1)、(S 1)と、比較例B-2で得られた2成分系イエロー現像剤(2)について、常温常湿(25℃、60%RH)、及び高温高湿(30℃、80%RH)のそれぞれの環境下で、先に述べた帯電量の測定方法を用いて、10秒、及び 300秒攪拌後のトナーの帯電量を測定した。そして、2成分ブローオフ帯電量の測定値から少数以下第2位を四捨五入し、下記の基準で評価した。その結果を表2にまとめて示した。

#### 【0 2 8 9】

[帯電性]

◎:非常に良好(-20 $\mu$  C/g 以下)

○:良好( $-19.9 \sim -10.0 \mu\text{C/g}$ )

△:実用可( $-9.9 \sim -5.0 \mu\text{C/g}$ )

×:実用不可( $-4.9 \mu\text{C/g}$  以上)。

#### 【0290】

(実施例B-3、C-3)

例示化合物(1)、(S1)を2.0質量部使用し、シアン着色剤の代わりにカーボンブラック(DBP吸油量 110ml / 100g)を使用する以外は、実施例B-1と同様の方法により、実施例B-3、C-3の黒色トナー(1)、(S1)を得た。これらのトナーの特性を実施例B-1と同様に測定し、その結果を表2に示した。また、これを用いて実施例B-1と同様にして、2成分系黒色現像剤(1)、(S1)を得た。

#### 【0291】

(比較例B-3)

例示化合物を使用しない点およびシアン着色剤の代わりにカーボンブラック(DBP吸油量 110ml / 100g)を使用する点以外は実施例B-1と同様の方法により、比較例B-3の黒色トナー(2)を得た。このトナーの特性を実施例B-1と同様に測定し、その結果を表2に示した。また、これを用いて実施例B-1と同様にして、比較例B-3の2成分系黒色現像剤(2)を得た。

#### 【0292】

<評価>

上記実施例B-3、C-3で得られた2成分系黒色現像剤(1)、(S1)と、比較例B-3で得られた2成分系黒色現像剤(2)について、常温常湿(25℃、60%RH)、及び高温高湿(30℃、80%RH)のそれぞれの環境下で、先に述べた帯電量の測定方法を用いて、10秒、及び300秒攪拌後のトナーの帯電量を測定した。そして、2成分ブローオフ帯電量の測定値から少数以下第2位を四捨五入し、下記の基準で評価した。その結果を表2にまとめて示した。

#### 【0293】

[帯電性]

◎:非常に良好( $-20 \mu\text{C/g}$  以下)

○:良好( $-19.9 \sim -10.0 \mu\text{C/g}$ )

△:実用可( $-9.9 \sim -5.0 \mu\text{C/g}$ )

×:実用不可( $-4.9 \mu\text{C/g}$  以上)。

#### 【0294】

(実施例B-4)

・スチレン-ブチルアクリレート共重合樹脂(ガラス転移温度  $70^\circ\text{C}$ )

100質量部

・マゼンタ顔料(C.I. ピグメントレッド 114)

5 質量部

・例示化合物(1)

2 質量部

上記組成を混合し、二軸エクストルuder(L/D = 30)で熔融混練した。この混練物を冷却後、ハンマーミルで粗粉碎し、ジェットミルで微粉碎した後に分級して、粉碎法によってマゼンタ着色粒子(1)を得た。このマゼンタ着色粒子(1)の粒度は、重量平均粒径  $7.3 \mu\text{m}$ 、微粉量は 5.5個数%であった。

#### 【0295】

このマゼンタ着色粒子(1)100質量部に対して、流動向上剤として、ヘキサメチルジシラザンで処理した疎水性シリカ微粉体(BET:  $250\text{m}^2/\text{g}$ )1.5質量部をヘンシェルミキサーで乾式混合して、本実施例のマゼンタトナー(1)を得た。更に、得られたマゼンタトナー(1)7質量部と樹脂コート磁性フェライトキャリア(平均粒子径:  $45 \mu\text{m}$ )93質量部とを混合して、磁気ブラシ現像用の2成分系マゼンタ現像剤(1)を調製した。

#### 【0296】

(実施例C-4)

例示化合物(1)の代わりに、例示化合物(S1)を2質量部使用する以外は実施例B-4と同様の方法で、実施例C-4のマゼンタトナー(S1)を得た。このトナーの特性を実施例B-3と同様に測定し、その結果を表2に示した。また、これを用いて実施例B-4と同様にして、実施例C-4の2成分系マゼンタ現像剤(S1)を得た。

#### 【0297】

(比較例 B-4)

例示化合物を使用しない点以外は実施例 B-4 と同様の方法により、比較例 4 のマゼンタトナー(2)を得た。このトナーの特性を実施例 B-3 と同様に測定し、その結果を表 2 に示した。また、これを用いて実施例 B-4 と同様にして、比較例 B-4 の 2 成分系マゼンタ現像剤(2)を得た。

【0 2 9 8】

<評価>

上記実施例 B-4、C-4 で得られた 2 成分系マゼンタ現像剤(1)、(S 1)と、比較例 B-4 で得られた 2 成分系マゼンタ現像剤(2)について、常温常湿(25℃、60% R H)、及び高温高湿(30℃、80% R H)のそれぞれの環境下で、先に述べた帯電量の測定方法を用いて、10秒、及び 300秒攪拌後のトナーの帯電量を測定した。そして、2 成分ブローオフ帯電量の測定値から少数以下第 2 位を四捨五入し、下記の基準で評価した。その結果を表 2 にまとめて示した。

【0 2 9 9】

[帯電性]

◎:非常に良好( $-20\mu\text{C/g}$  以下)

○:良好( $-19.9\sim-10.0\mu\text{C/g}$ )

△:実用可( $-9.9\sim-5.0\mu\text{C/g}$ )

×:実用不可( $-4.9\mu\text{C/g}$  以上)。

【0 3 0 0】

(実施例 B-5、C-5)

例示化合物(1)、(S 1)を 2.0質量部使用し、マゼンタ顔料の代わりにカーボンブラック(D B P吸油量 110ml / 100g)を使用する以外は、実施例 B-4 と同様の方法により、実施例 B-5、C-5 の黒色トナー(3)、(S 3)を得た。これらのトナーの特性を実施例 B-1 と同様に測定し、その結果を表 2 に示した。また、これを用いて実施例 B-4 と同様にして、2 成分系黒色現像剤(3)、(S 3)を得た。

【0 3 0 1】

(比較例 B-5)

例示化合物を使用しない点およびマゼンタ顔料の代わりにカーボンブラック (DBP 吸油量 110ml / 100g) を使用する点以外は実施例 B-4 と同様の方法により、比較例 B-5 の黒色トナー (4) を得た。このトナーの特性を実施例 B-1 と同様に測定し、その結果を表 2 に示した。また、これを用いて実施例 B-4 と同様に、比較例 B-5 の 2 成分系黒色現像剤 (4) を得た。

### 【0 3 0 2】

#### <評価>

上記実施例 B-5、C-5 で得られた 2 成分系黒色現像剤 (3)、(S 3) と、比較例 B-5 で得られた 2 成分系黒色現像剤 (4) について、常温常湿 (25℃、60% RH)、及び高温高湿 (30℃、80% RH) のそれぞれの環境下で、先に述べた帯電量の測定方法を用いて、10 秒、及び 300 秒攪拌後のトナーの帯電量を測定した。そして、2 成分ブローオフ帯電量の測定値から少数以下第 2 位を四捨五入し、下記の基準で評価した。その結果を表 2 にまとめて示した。

### 【0 3 0 3】

#### [帯電性]

◎: 非常に良好 ( $-20 \mu\text{C/g}$  以下)

○: 良好 ( $-19.9 \sim -10.0 \mu\text{C/g}$ )

△: 実用可 ( $-9.9 \sim -5.0 \mu\text{C/g}$ )

×: 実用不可 ( $-4.9 \mu\text{C/g}$  以上)。

### 【0 3 0 4】

#### (実施例 B-6)

- |                                 |         |
|---------------------------------|---------|
| ・ ポリエステル樹脂                      | 100 質量部 |
| ・ カーボンブラック (DBP 吸油量 110ml/100g) | 5 質量部   |
| ・ 例示化合物 (1)                     | 2 質量部   |

ポリエステル樹脂は次のようにして合成した。ビスフェノール A プロピレンオキサイド 2 モル付加物 751 部、テレフタル酸 104 部および無水トリメリット酸 167 部をジブチルチンオキサイド 2 部を触媒として重縮合し、軟化点 125℃ のポリエステル樹脂を得た。

## 【0305】

上記組成を混合し、二軸エクストルuder(L/D=30)で熔融混練した。この混練物を冷却後、ハンマーミルで粗粉碎し、ジェットミルで微粉碎した後に分級して、粉碎法によって黒色着色粒子(5)を得た。この黒色着色粒子(5)の粒度は、重量平均粒径  $7.5\mu\text{m}$ 、微粉量は 4.7個数%であった。

## 【0306】

この黒色着色粒子(5)100質量部に対して、流動向上剤として、ヘキサメチルジシラザンで処理した疎水性シリカ微粉体(BET:  $250\text{m}^2/\text{g}$ )1.5質量部をヘンシェルミキサーで乾式混合して、本実施例の黒色トナー(5)を得た。更に、得られた黒色トナー(5) 7質量部と樹脂コート磁性フェライトキャリア(平均粒子径:  $45\mu\text{m}$ ) 93質量部とを混合して、磁気ブラシ現像用の2成分系黒色現像剤(5)を調製した。

## 【0307】

(実施例C-6)

例示化合物(1)の代わりに、例示化合物(S1)を 2質量部使用する以外は実施例B-6と同様の方法で、実施例C-6の黒色トナー(S5)を得た。これらのトナーの特性を実施例B-1と同様に測定し、その結果を表2に示した。また、これを用いて実施例C-6と同様にして、2成分系黒色現像剤(S5)を得た。

## 【0308】

(比較例B-6)

例示化合物を使用しない点以外は実施例B-6と同様の方法により、比較例B-6の黒色トナー(6)を得た。このトナーの特性を実施例B-1と同様に測定し、その結果を表2に示した。また、これを用いて実施例B-6と同様にして、比較例B-6の2成分系黒色現像剤(6)を得た。

## 【0309】

<評価>

上記実施例B-6、C-6で得られた2成分系黒色現像剤(5)、(S5)と、比較例B-6で得られた2成分系黒色現像剤(6)について、常温常湿(25℃、60%RH)、及び高温高湿(30℃、80%RH)のそれぞれの環境下で、先に述べた帯電量の

測定方法を用いて、10秒、及び 300秒攪拌後のトナーの帯電量を測定した。そして、2成分ブローオフ帯電量の測定値から少数以下第2位を四捨五入し、下記の基準で評価した。その結果を表2にまとめて示した。

## 【0310】

## [帯電性]

◎:非常に良好( $-20\mu\text{C/g}$  以下)

○:良好( $-19.9\sim-10.0\mu\text{C/g}$ )

△:実用可( $-9.9\sim-5.0\mu\text{C/g}$ )

×:実用不可( $-4.9\mu\text{C/g}$  以上)

## 【0311】

【表2】

表2

実施例	表示化合物番号	トナー番号	粒度分布		帯電性			
			平均粒径( $\mu\text{m}$ )	微粉量(%)	常温常湿(Q/M)		高温高湿(Q/M)	
					10秒	300秒	10秒	300秒
B-1	1	青1	6.8	4.9	◎	◎	◎	◎
C-1	S1	青S1	6.9	5.0	◎	◎	◎	◎
B-2	1	黄1	7.1	5.2	◎	◎	◎	◎
C-2	S1	黄S1	7.0	5.1	◎	◎	◎	◎
B-3	1	黒1	7.3	4.9	◎	◎	◎	◎
C-3	S1	黒S1	7.2	5.0	◎	◎	◎	◎
B-4	1	赤1	7.3	5.5	◎	◎	◎	◎
C-4	S1	赤S1	7.2	5.4	◎	◎	◎	◎
B-5	1	黒3	6.9	4.8	◎	◎	◎	◎
C-5	S1	黒S3	6.8	4.7	◎	◎	◎	◎
B-6	1	黒5	7.5	4.7	◎	◎	◎	◎
C-6	S1	黒S5	7.4	4.6	◎	◎	◎	◎
比較例 B-1	-	青2	7.0	5.2	×	×	×	×
B-2	-	黄2	7.2	4.9	×	×	×	×
B-3	-	黒2	6.9	5.3	×	△	×	△
B-4	-	赤2	7.1	5.1	×	△	×	△
B-5	-	黒4	7.0	5.7	×	△	×	×
B-6	-	黒6	7.5	4.9	×	△	×	△

## 【0312】

(実施例B-7～実施例B-12、C-7～C-12および比較例B-7～比較例B-12)

先ず、実施例B-7～実施例B-12、C-7～C-12および比較例B-7～比較例B-12の画像形成方法に用いた画像形成装置について説明する。図5は、本発明の実施例及び比較例の画像形成方法を実行するための画像形成装置の断面の概略的説明図である。図5に示した感光体ドラム1は、基材1b上に有機光半導体を有する感光層1aを有し、矢印方向に回転するように構成されているが、感光体ドラム1に対向し、且つ該ドラムと接触回転している帯電部材である帯電ローラー2によって、その表面が約-600Vの表面電位に帯電されている。図5に示したように、帯電ローラー2は、芯金2bの上に導電性弾性層2aが被覆されて構成されている。

## 【0313】

次に、表面が帯電された感光体ドラム1に向けて露光3されるが、その際、ポリゴンミラーにより感光体上にデジタル画像情報に応じてオン-オフさせることで、露光部電位が-100V、暗部電位が-600Vの静電荷像が形成される。続いて、この感光体ドラム1上の静電荷像は、複数の現像装置4-1、4-2、4-3、4-4を用いて反転現像されて顕在化され、感光体ドラム1上トナー像が形成される。その際、現像剤として、実施例B-1～B-6および比較例B-1～B-6、C-1～C-6で得た2成分系現像剤をそれぞれ用い、イエロートナー、マゼンタトナー、シアントナー又はブラックトナーでトナー画像を形成した。図6は、その際に用いた二成分現像剤用の各現像装置4の要部の拡大断面図である。

## 【0314】

次に、感光体ドラム1上のトナー像は、感光体ドラム1と接触回転している中間の転写体5上に転写される。この結果、中間の転写体5上には、四色の色重ね顕色像が形成される。感光体ドラム1上に転写されずに残った転写残トナーは、クリーナー部材8によって、残トナー容器9内に回収される。

## 【0315】

中間の転写体5は、図5に示したように、支持体としての芯金5bと、その上に積層された弾性層5aとで構成されている。本実施例においては、パイプ状の

芯金 5b 上に、カーボンブラックを導電付与材料とし、ニトリル-ブタジエンラバー (NBR) 中にこれを十分に分散させた弾性層 5b がコーティングされた中間の転写体 5 を使用した。「JIS K-6301」に準拠して測定した弾性層 5b の硬度は 30 度であり、体積抵抗値は、 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$  であった。感光体ドラム 1 から中間の転写体 5 への転写に必要な転写電流は約  $5 \mu\text{A}$  であるが、これは、電源より +500 V を芯金 5b に付与することで得られた。

#### 【0316】

中間の転写体 5 上に形成された四色のトナーの色重ね顕色像は、転写ローラー 7 によって、紙等の被転写材に転写され、その後、加熱定着装置 H によって定着されて固定される。転写ローラー 7 は、その外径の直径が 10mm の芯金 7b 上に、カーボンを導電性付与材料として、エチレン-プロピレン-ジエン系三次元共重合体 (EPDM) の発砲体中に該カーボンが十分な状態で分散したものがコーティングされた弾性層 7a が形成されている。その体積固有抵抗値は、 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$  であり、「JIS K-6301」に準拠して測定した硬度が 35 度の値を示すものを用いた。又、この転写ローラー 7 には電圧を印加して、 $15 \mu\text{A}$  の転写電流を流した。

#### 【0317】

図 5 に示した装置では、加熱定着装置 H に、図 9 及び図 10 に示したようなオイル塗布機構のない熱ロール方式の定着装置を用いた。このとき、上部ローラー、下部ローラー共にフッ素系樹脂の表面層を有するものを使用した。又、ローラーの直径は 60mm であった。定着の際の定着温度を  $160^\circ\text{C}$  とし、ニップ幅を 7mm に設定した。尚、クリーニングによって回収された感光体ドラム 1 上の転写残トナーは、リユース機構により現像器に搬送し再使用した。

#### 【0318】

##### <評価>

以上の条件で、常温常湿 ( $25^\circ\text{C}$ 、60% RH) 及び、高温高湿 ( $30^\circ\text{C}$ 、80% RH) 環境下、8 枚 (A4 サイズ)/分のプリントアウト速度で、実施例 B-1 ~ B-6、C-1 ~ C-6 のトナーを使用して作製した 2 成分系現像剤と、比較例 B-1 ~ B-6 のトナーを使用して作製した 2 成分系現像剤をそれぞれ使用し、逐次補給しながら、単色での間歇モード (即ち、一枚プリントアウトする毎に 10 秒間現像器を休

止させ、再起動時の予備動作でトナーの劣化を促進させるモード)でプリントアウト試験を行ない、得られたプリントアウト画像を下記の項目について評価した。評価結果を表3にまとめて示した。

### 【0319】

#### [プリントアウト画像評価]

##### 1. 画像濃度

通常の複写機用普通紙(75g/m<sup>2</sup>)に、所定枚数のプリントアウトをして、初期の画像に対するプリント終了時における画像の画像濃度維持の程度により評価した。尚、画像濃度はマクベス反射濃度計(マクベス社製)を用い、原稿濃度が0.00の白地部分のプリントアウト画像に対する相対濃度を測定し、評価に用いた。

◎:優(終了時の画像濃度が1.40以上)

○:良(終了時の画像濃度が1.35以上 1.40未満)

△:可(終了時の画像濃度が1.00以上 1.35未満)

×:不可(終了時の画像濃度が1.00未満)。

### 【0320】

##### 2. 画像カブリ

通常の複写機用普通紙(75g/m<sup>2</sup>)に所定枚数のプリントアウトをし、プリント終了時のベタ白画像により評価した。具体的には、下記のような方法で評価した。反射式濃度計(TOKYO DENSHOKU CO., LTD 社製 REFLECTOMETER ODEL TC-6DS)を用いて測定したプリント後の白地部反射濃度の最悪値をDs、プリント前の用紙の反射濃度平均値をDrとし、これらの値から(Ds-Dr)を求め、これをカブリ量とし、下記の基準で評価した。

◎:非常に良好(カブリ量が0%以上 1.5%未満)

○:良好(カブリ量が1.5%以上 3.0%未満)

△:実用可(カブリ量が3.0%以上 5.0%未満)

×:実用不可(カブリ量が5.0%以上)。

### 【0321】

##### 3. 転写性

通常の複写機用普通紙(75g/m<sup>2</sup>)に、黒ベタ画像を所定枚数プリントアウトを

し、プリント終了時の画像の画像抜け量を目視により観察し、下記の基準で評価した。

- ◎ : 非常に良好(殆ど発生せず)
- : 良好(軽微)
- △ : 実用可
- × : 実用不可。

#### 【0322】

また、実施例B-7～実施例B-12、実施例C-7～実施例C-12および比較例B-7～比較例B-12で、5000枚画像出力を行なったときの感光ドラム及び中間転写体表面の傷や残留トナーの固着の発生状況とプリントアウト画像への影響(画像形成装置とのマッチング)を目視で評価したところ、実施例B-7～実施例B-12、実施例C-7～実施例C-12の2成分系現像剤を使用した系では、感光ドラム及び中間転写体表面の傷や、残留トナーの固着が全く確認できず、画像形成装置とのマッチングが非常に良好であった。一方、比較例B-7～B-12の2成分系現像剤を使用した系では、いずれも感光ドラム表面にトナーの固着が認められた。更に、比較例7～B-12の2成分系現像剤を使用した系では、中間転写体表面上にトナーの固着と表面傷が確認でき、画像上にも縦スジ状の画像欠陥を生じるといった、画像形成装置とのマッチングにおいて問題を生じた。

#### 【0323】

【表 3】

表 3

実施例	2成分 系 現像剤	常温常湿			高温高湿		
		画像 濃度	画像 カブリ	転写 性	画像 濃度	画像 カブリ	転写 性
B-7	青1	◎	◎	◎	◎	◎	◎
C-7	青S1	◎	◎	◎	◎	◎	◎
B-8	黄1	◎	◎	◎	◎	◎	◎
C-8	黄S1	◎	◎	◎	◎	◎	◎
B-9	黒1	◎	◎	◎	◎	◎	◎
C-9	黒S1	◎	◎	◎	◎	◎	◎
B-10	赤1	◎	◎	◎	◎	◎	◎
C-10	赤S1	◎	◎	◎	◎	◎	◎
B-11	黒 <sup>2</sup>	◎	◎	◎	◎	◎	◎
C-11	黒S3	◎	◎	◎	◎	◎	◎
B-12	黒5	◎	◎	◎	◎	◎	◎
C-12	黒S5	◎	◎	◎	◎	◎	◎
比較例B-7	青2	×	×	×	×	×	×
B-8	黄2	×	×	×	×	×	×
B-9	黒2	△	△	×	△	×	×
B-10	赤2	△	△	×	△	×	×
B-11	黒4	△	△	×	×	×	×
B-12	黒6	△	△	×	△	×	×

## 【0324】

(実施例 B-13～実施例 B-15、実施例 C-13～実施例 C-15、比較例 B-13～比較例 B-15)

実施例 B-13～実施例 B-15、実施例 C-13～実施例 C-15、比較例 B-13～比較例 B-15の画像形成方法の実施にあたっては、現像剤として、実施例 B-1～B-3、実施例 C-1～C-3 および比較例 B-1～B-3 で得たトナーをそれぞれ用いた。また、画像を形成する手段としては、図 7 に示したように、市販のレーザービームプリンター LBP-EX (キヤノン社製) にリユース機構を取り付けて改造し、再設定した画像形成装置を用いた。即ち、図 7 に示した画像形成装置では、転写後に感光体ドラム 20 上に残った未転写トナーを、該感光体ドラム 20 に当接しているクリーナー 21 の弾性ブレード 22 により掻き落とした後、クリーナ

ローラーによってクリーナー 21 内部へと送り、更にクリーナーリユース 23 を経て、搬送スクリュウを設けた供給用パイプ 24 によってホッパー 25 を介して現像器 26 に戻し、再度、回収トナーを利用するシステムを取り付けられている。

#### 【0325】

図 7 に示した画像形成装置では、一次帯電ローラー 27 により、感光体ドラム 20 の表面の帯電がなされる。一次帯電ローラー 27 には、ナイロン樹脂で被覆された、導電性カーボンが分散されたゴムローラー(直径 12mm、当接圧 50g/cm)を使用し、静電潜像担持体(感光体ドラム 20)上に、レーザー露光(600dpi、不図示)により、暗部電位  $V_D = -700V$ 、明部電位  $V_L = -200V$  の静電潜像を形成した。トナー担持体として、その表面に、カーボンブラックが分散された樹脂がコートされている表面粗度  $R_a$  が 1.1 を呈する現像スリーブ 28 を用いた。

#### 【0326】

図 8 に、実施例 B-13～実施例 B-15、実施例 C-13～実施例 C-15、比較例 B-13～比較例 B-15 で用いた一成分現像剤用の現像装置の要部の拡大断面図を示した。静電潜像を現像する条件としては、該現像スリーブ 28 の速度を、対向する感光ドラム 20 面の移動速度に対して 1.1 倍の速さになるように設定し、更に、感光ドラム 20 と現像スリーブ 28 との間隔  $\alpha$  (S-D 間) を  $270\mu m$  とした。トナーの層厚規制部材としては、ウレタンゴム製ブレード 29 を当接させて用いた。又、トナー画像を定着させる加熱定着装置の設定温度は  $160^\circ C$  とした。なお、定着装置は、図 9 及び図 9 に示した定着装置を用いた。

#### 【0327】

以上のようにして、常温常湿( $25^\circ C$ 、60%RH)環境下、8 枚(A4 サイズ)/分のプリントアウト速度で、トナーを逐次補給しながら連続モード(即ち、現像器を休止させることなくトナーの消費を促進させるモード)で、3 万枚までプリントアウトを行ない、得られたプリントアウト画像について画像濃度を測定し、その耐久について下記に示した基準で評価した。又、10,000 枚目の画像を観察し、画像カブリについて下記の基準で評価した。又、同時に、耐久試験後における画像形成装置を構成している各装置の様子を観察し、各装置と上記の各トナーとの

マッチングについても評価した。以上の結果を表4にまとめて示した。

### 【0328】

#### 〔耐久時の画像濃度推移〕

通常の複写機用普通紙(75g/m<sup>2</sup>)に、所定枚数のプリントアウトをして、初期の画像に対するプリント終了時における画像の画像濃度維持の程度により評価した。尚、画像濃度はマクベス反射濃度計(マクベス社製)を用い、原稿濃度が 0.00 の白地部分のプリントアウト画像に対する相対濃度を測定し、評価に用いた。

◎:優(終了時の画像濃度が 1.40以上)

○:良(終了時の画像濃度が 1.35以上 1.40未満)

△:可(終了時の画像濃度が 1.00以上 1.35未満)

×:不可(終了時の画像濃度が 1.00未満)。

### 【0329】

#### 〔画像カブリ〕

通常の複写機用普通紙(75g/m<sup>2</sup>)に所定枚数のプリントアウトをし、プリント終了時のベタ白画像により評価した。具体的には、下記のような方法で評価した。反射式濃度計(TOKYO DENSHOKU CO., LTD 社製 REFLECTOMETER ODEL TC-6DS)を用いて測定したプリント後の白地部反射濃度の最悪値をDs、プリント前の用紙の反射濃度平均値をDrとし、これらの値から(Ds-Dr)を求め、これをカブリ量とし、下記の基準で評価した。

◎:非常に良好(カブリ量が 0 %以上 1.5%未満)

○:良好(カブリ量が 1.5%以上 3.0%未満)

△:実用可(カブリ量が 3.0%以上 5.0%未満)

×:実用不可(カブリ量が 5.0%以上)。

### 【0330】

#### 〔画像形成装置マッチング評価〕

##### 1. 現像スリーブとのマッチング

プリントアウト試験終了後、現像スリーブ表面への残留トナーの固着の様子とプリントアウト画像への影響を目視で評価した。

◎ : 非常に良好(未発生)

- ： 良好(殆ど発生せず)
- △ ： 実用可(固着があるが、画像への影響が少ない)
- × ： 実用不可(固着が多く、画像ムラを生じる)。

**【 0 3 3 1 】****2. 感光ドラムとのマッチング**

感光体ドラム表面の傷や残留トナーの固着の発生状況とプリントアウト画像への影響を目視で評価した。

- ◎ ： 非常に良好(未発生)
- ： 良好(僅かに傷の発生が見られるが、画像への影響はない)
- △ ： 実用可(固着や傷があるが、画像への影響が少ない)
- × ： 実用不可(固着が多く、縦スジ状の画像欠陥を生じる)。

**【 0 3 3 2 】****3. 定着装置とのマッチング**

定着フィルム表面の様子を観察し、表面性及び残留トナーの固着状況の結果を総合平均化して、その耐久性を評価した。

**【 0 3 3 3 】****(1) 表面性**

プリントアウト試験終了後の定着フィルム表面の傷や削れの発生の様子を目視で観察し、評価した。

- ◎ ： 非常に良好(未発生)
- ： 良好(殆ど発生せず)
- △ ： 実用可
- × ： 実用不可。

**【 0 3 3 4 】****(2) 残留トナーの固着状況**

プリントアウト試験終了後の定着フィルム表面の残留トナーの固着状況を目視で観察し、評価した。

- ◎ ： 非常に良好(未発生)
- ： 良好(殆ど発生せず)

△ : 実用可

× : 実用不可。

【0335】

【表4】

表4

実施例	トナー	プリントアウト画像評価					各装置とのマッチング評価			
		耐久時の画像濃度推移				画像 カブリ 1万枚	現像 スリーブ	感光 ドラム	定着装置	
		初期	千枚	1万枚	3万枚				表面性	トナー固着
B-13	青1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
C-13	青S1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
B-14	黄1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
C-14	黄S1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
B-15	黒1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
C-15	黒S1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
比較例B-13	青2	△	×	×	×	×	×	×	×	×
B-14	黄2	△	×	×	×	×	×	×	×	×
B-15	黒2	○	△	×	×	×	×	×	×	×

【0336】

(実施例B-16、C-16)

図7の画像形成装置のトナーリユース機構を取り外し、プリントアウト速度を16枚(A4サイズ)/分とした以外は実施例B-13、C-13と同様にし、実施例B-1、C-1の青色トナー(1)、(S1)を逐次補給しながら連続モード(即ち、現像器を休止させることなく、トナーの消費を促進させるモード)でプリントアウト試験を行なった。得られたプリントアウト画像評価ならびに用いた画像評価装置とのマッチングを実施例B-13～実施例B-15、実施例C-13～実施例C-15、比較例B-13～比較例B-15と同様の項目について評価した。その結果、いずれの項目についても良好な結果が得られた。

【0337】

【発明の効果】

本発明のポリエステルは、上記する化学式(I)で示される3-ヒドロキシ-5-(4-カルボキシフェニル)アルカン酸ユニットを含むPHA型のポリエステルである。側鎖に、カルボキシル基をその環上に置換基として有するベンゼン環を有し

ているPHA型のポリエステルは、従来報告されていないものである。本発明により、様々な応用に耐え得る官能基であるカルボキシル基を導入した新規なポリヒドロキシアлкаノエート、およびその製造方法が提供される。これにより、この新規ポリヒドロキシアлкаノエートは、溶融加工性に優れ、その親水性により生体適合性にも優れており、医療用軟質部材等としての応用も期待できる。

#### 【0338】

また、本発明によれば、静電荷像現像用トナー組成中へ荷電制御剤として化学式(1)に示すポリヒドロキシアлкаノエートを1種類以上添加することにより、帯電特性に優れ、かつトナー樹脂中への該化合物の分散性、スペント性を向上し、また、画像形成装置での出力時においても、画像カブリを発生せず、転写性に優れ、かつ、電子写真プロセスに高度に適用した静電荷像現像用トナーを提供することが可能となる。また、本発明で使用する荷電制御剤は無色あるいは着色が弱いため、カラートナーに要求される色相に合わせて任意の着色剤を選定することが可能であり、かつ染料、顔料が有する本来の色相を何ら阻害することが無い点も特徴である。加えて本発明の静電荷像現像用トナーは、重金属を含有しないためにきわめて安全性が高く、また生分解性であるために、燃焼処理を行なう必要もなく、大気汚染や地球温暖化の防止といった環境保全の点でも、産業上多大な効果をもたらすものである。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

実施例A-1で取得されたポリヒドロキシアлкаノエートの $^1\text{H}$ -NMRスペクトルを示す。

##### 【図2】

実施例A-2で取得されたポリヒドロキシアлкаノエートの $^1\text{H}$ -NMRスペクトルを示す。

##### 【図3】

実施例A-3で取得されたポリヒドロキシアлкаノエートの $^1\text{H}$ -NMRスペクトルを示す。

##### 【図4】

実施例 A-4 で取得されたポリヒドロキシアルカノエートの<sup>1</sup>H-NMR スペクトルを示す。

【図 5】

実施例 B-7 ～実施例 B-12、実施例 C-7 ～実施例 C-12 および比較例 B-7 ～比較例 B-12 に用いた画像形成装置の概略的説明図である。

【図 6】

実施例 B-7 ～実施例 B-12 および比較例 B-7 ～比較例 B-12、実施例 C-7 ～実施例 C-12 に用いた二成分現像剤用の現像装置の要部の断面図である。

【図 7】

実施例 B-13 ～実施例 B-16、実施例 C-13 ～実施例 C-16、比較例 B-13 ～比較例 B-15 に用いたトナーのリユース機構を有する画像形成装置の概略的説明図である。

【図 8】

実施例 B-13 ～実施例 B-16、実施例 C-13 ～実施例 C-16、比較例 B-13 ～比較例 B-15 に用いた一成分現像剤用の現像装置の要部の断面図である。

【図 9】

本発明の実施例に用いた定着装置の要部の分解斜視図である。

【図 10】

本発明の実施例に用いた定着装置の非駆動時のフィルム状態を示した要部の拡大断面図である。

【図 11】

トナーの帯電量を測定するブローオフ帯電量測定装置を示す模式図である。

【符号の説明】

- 1、20 : 感光体(静電潜像担持体)
- 2、27 : 帯電ローラー
- 3 : 露光
- 4、26 : 現像装置(4-1、4-2、4-3、4-4)
- 5 : 中間の転写体
- 6 : 被転写材

7 : 転写ローラー  
13 : 感光体ドラム  
11、28 : 現像剤担持体  
30 : ステー  
31 : 加熱体  
31a : ヒーター基板  
31b : 発熱体  
31c : 表面保護層  
31d : 検温素子  
32 : 定着フィルム  
33 : 加熱ローラー  
34 : コイルばね  
35 : フィルム端部規制フランジ  
36 : 給電コネクター  
37 : 絶縁部材  
38 : 入口ガイド  
39 : 出口ガイド(分離ガイド)  
43 : スクリーン  
45 : 真空計  
47 : 吸引口  
49 : 電位計

【書類名】

図面

【図 1】

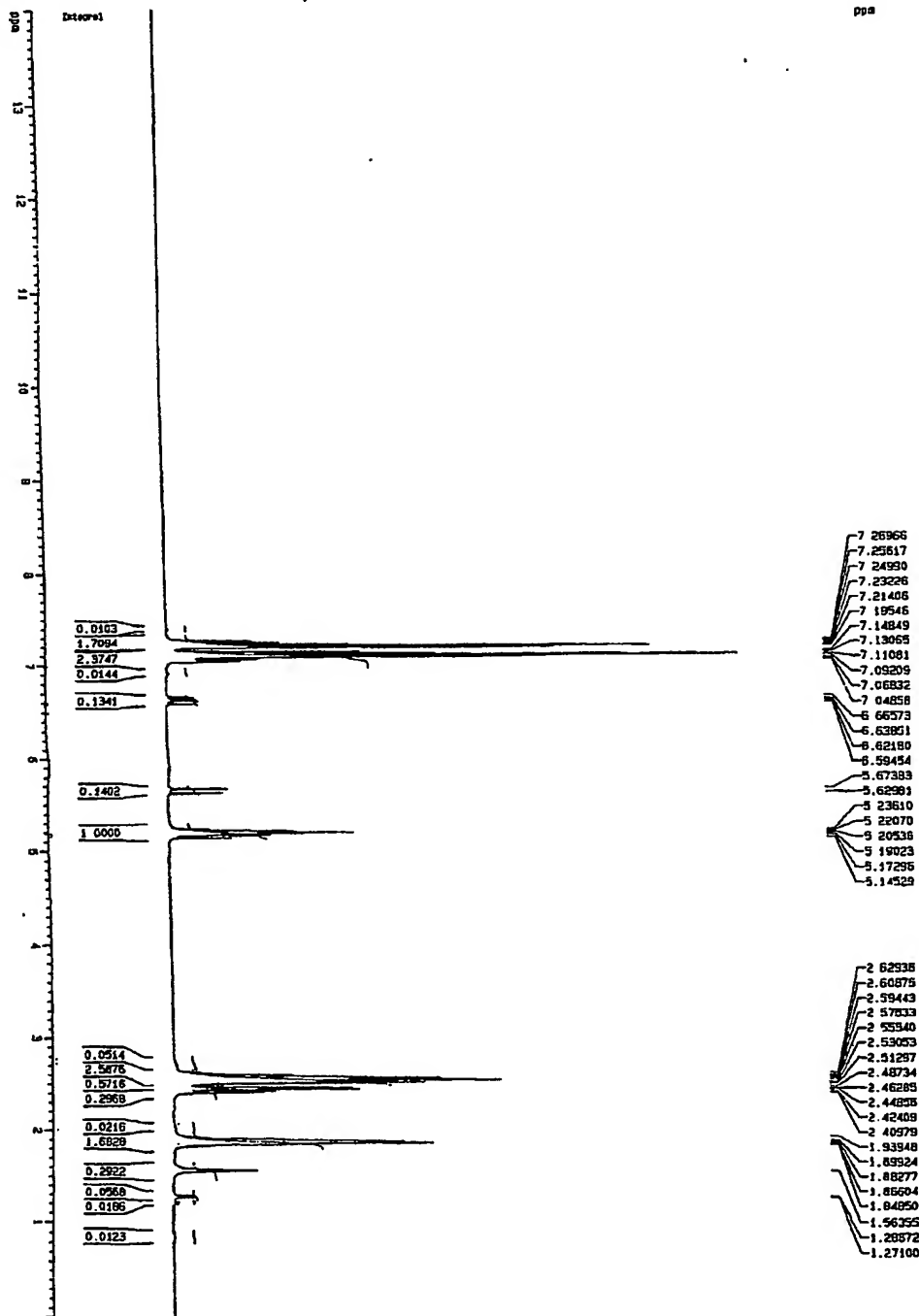


figure 1

Current Date Parameter  
NAME 102501-  
EXTNO 1  
RUCNO  
F2 - Acquisition Parameter  
Date 2001102  
Time 10.0  
INSTRAN 501-43  
PROBID 501-43  
PULPROG 3275  
TO 3275  
SOLVENT CXC1  
IN 1  
DE 6223.68  
SM 0.25096  
FIDRES 1.98241  
AQ 322  
OF 50.88  
OR 4.5  
TE 300.  
OI 1.0000000  
PI 8.7  
SF01 408.133/71  
NDC1 1  
P1 -3.0  
F2 - Processing parameter  
SI 1638  
SF 400 130010  
WOM E  
S58  
LB 0.2  
GB  
GC 1 C  
LC NMR plot parameters  
CY 35.0  
F1 14.00  
F2 56.18  
F3 0.46  
F4 0.0  
PRMCH 150.052K  
MCH

【図 2】

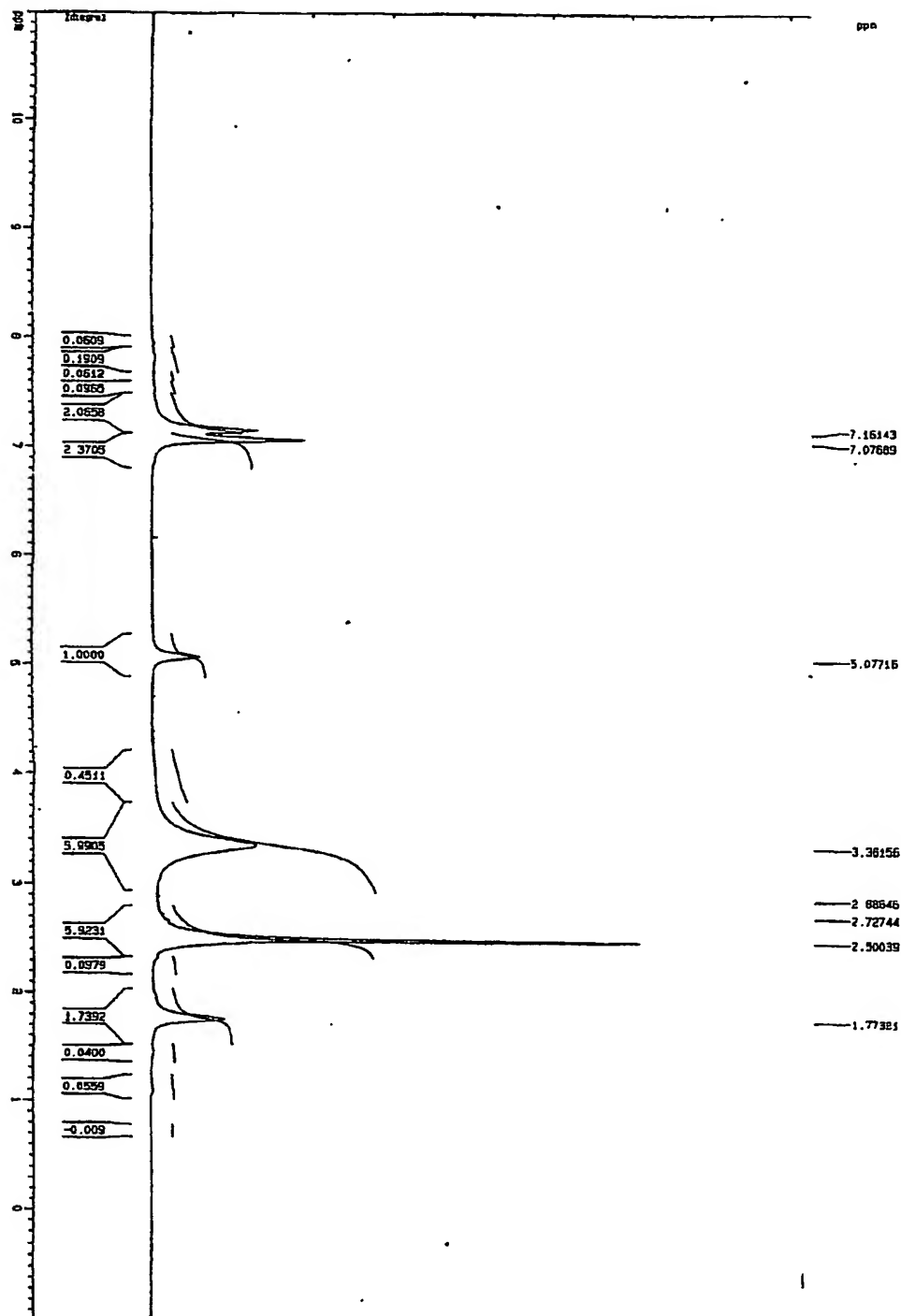


figure 2

Current Data Parameter  
NAME 090729  
EXNO 1  
PROCNO 1

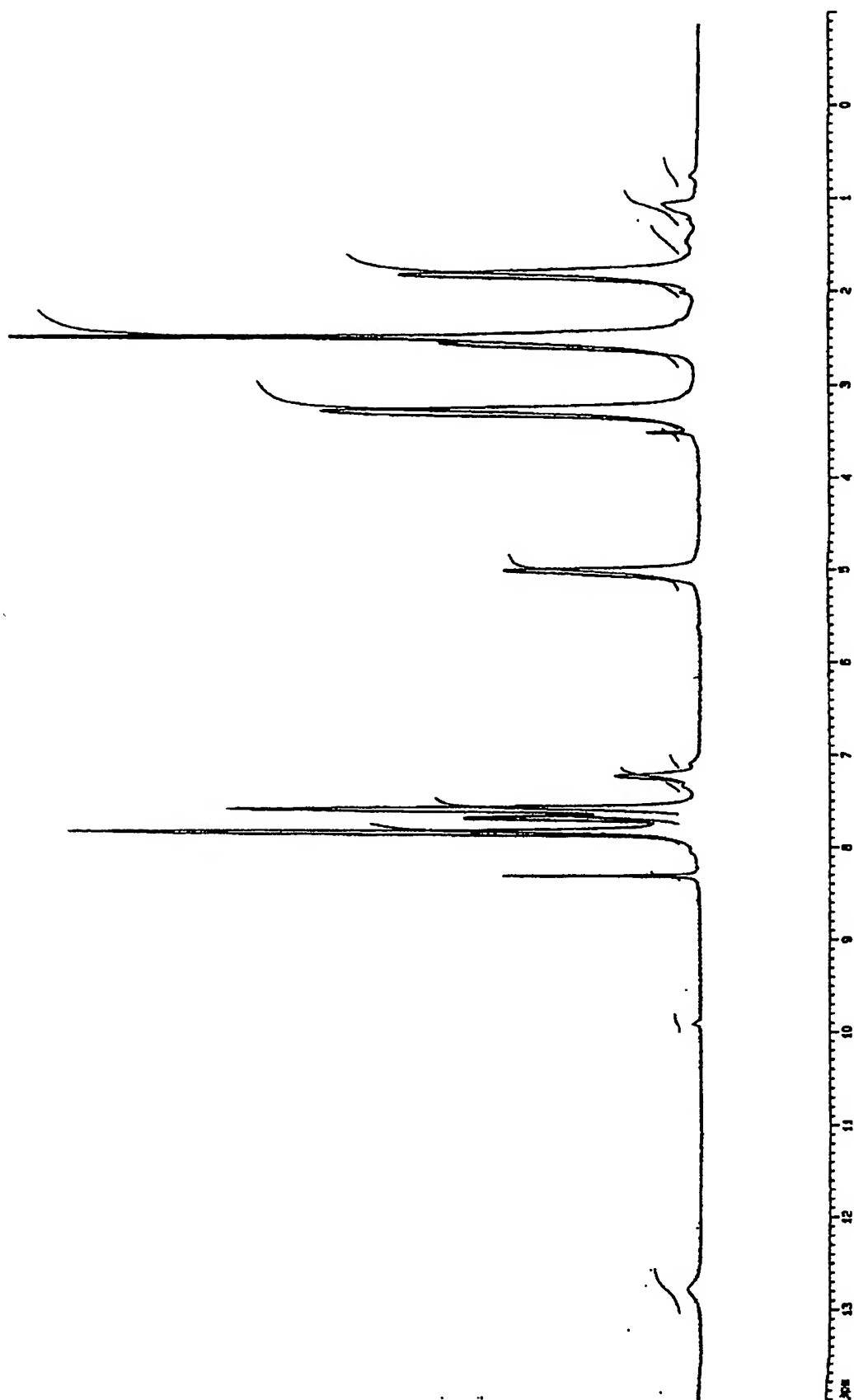
F2 - Acquisition Parameter  
Date\_ 2002050  
Time 17.1  
INSTRUM 9040  
PROCNO 5 ap exp 1  
PULPROG zg3  
TD 3276  
SOLVENT DMS  
DS 1  
US 8221.62  
SWH 0.25096  
FIDRES 1.552344  
AQ 60.80  
RG 4.2  
DE 300.  
TE 8.7  
D1 1.0000000  
P1 400.132471  
SF01 1  
HCT1 -3.0  
PL1

F2 - Processing parameter  
SI 1536  
SF 400.130069  
KOR E  
SSB 0.2  
LB 1.0  
GB  
PC

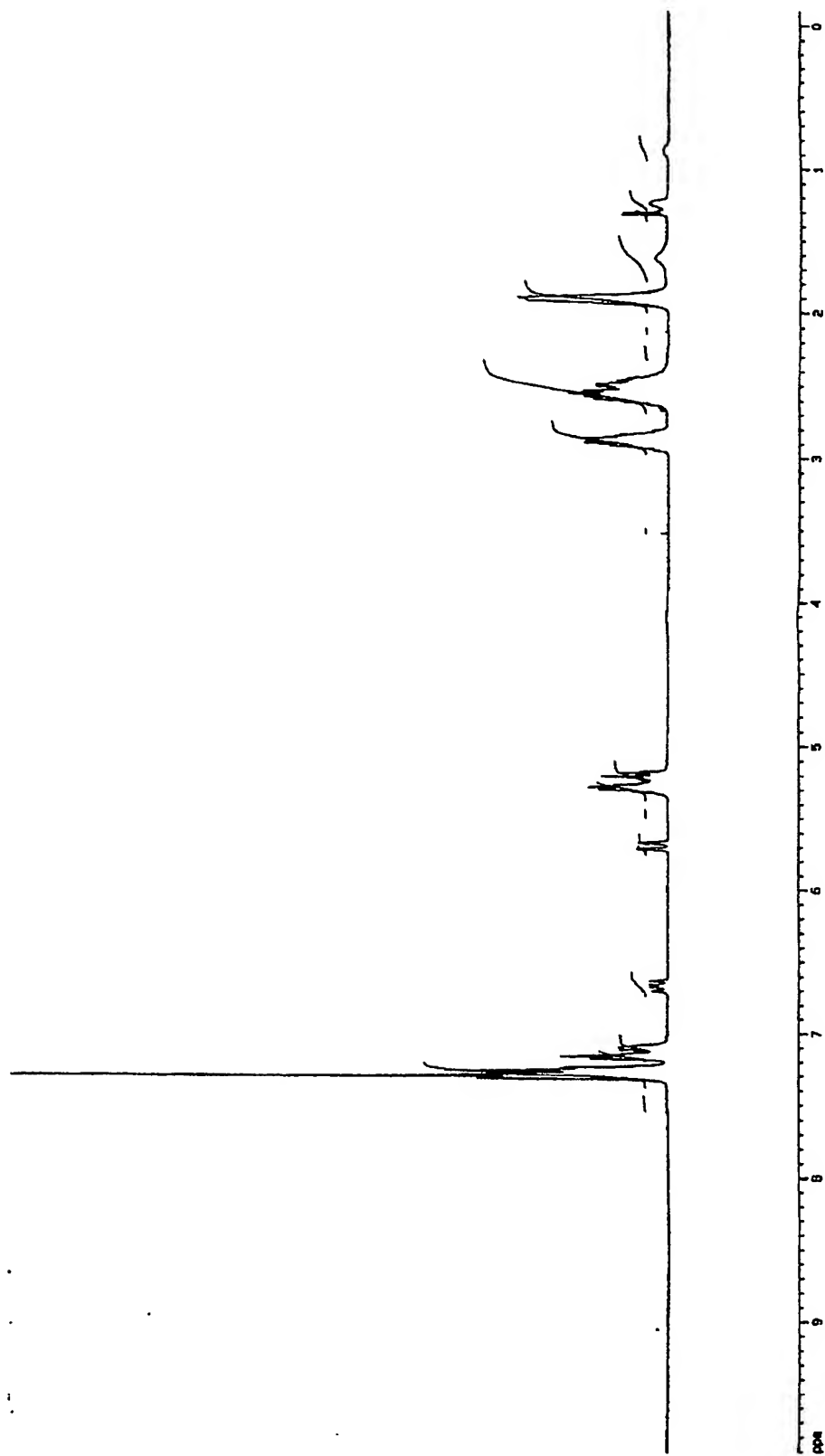
10 NMR plot parameters  
CK 35.0  
TIP 11.00  
F1 4101.4  
F2 -1.00  
F3 -400.1  
PRCM 0.3428  
HZCM 137.1874



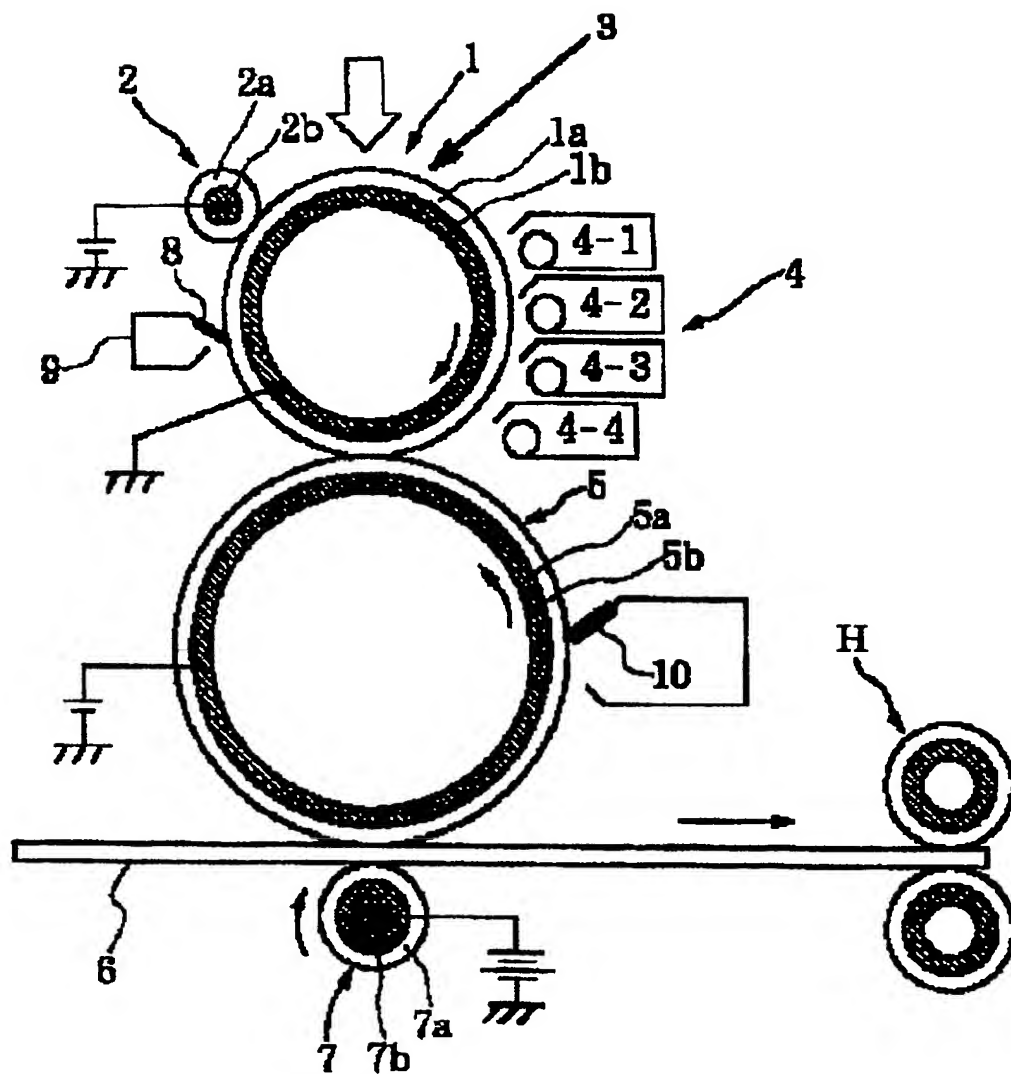
【図 3】



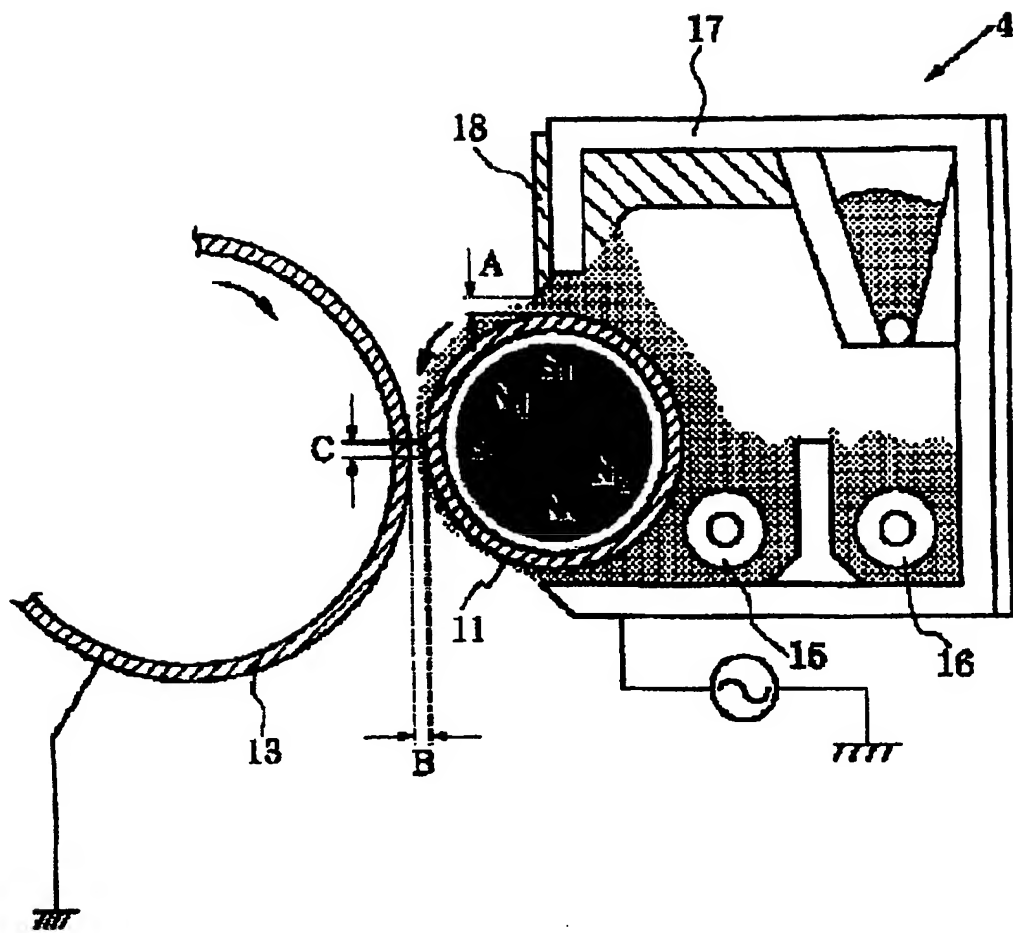
【図 4】



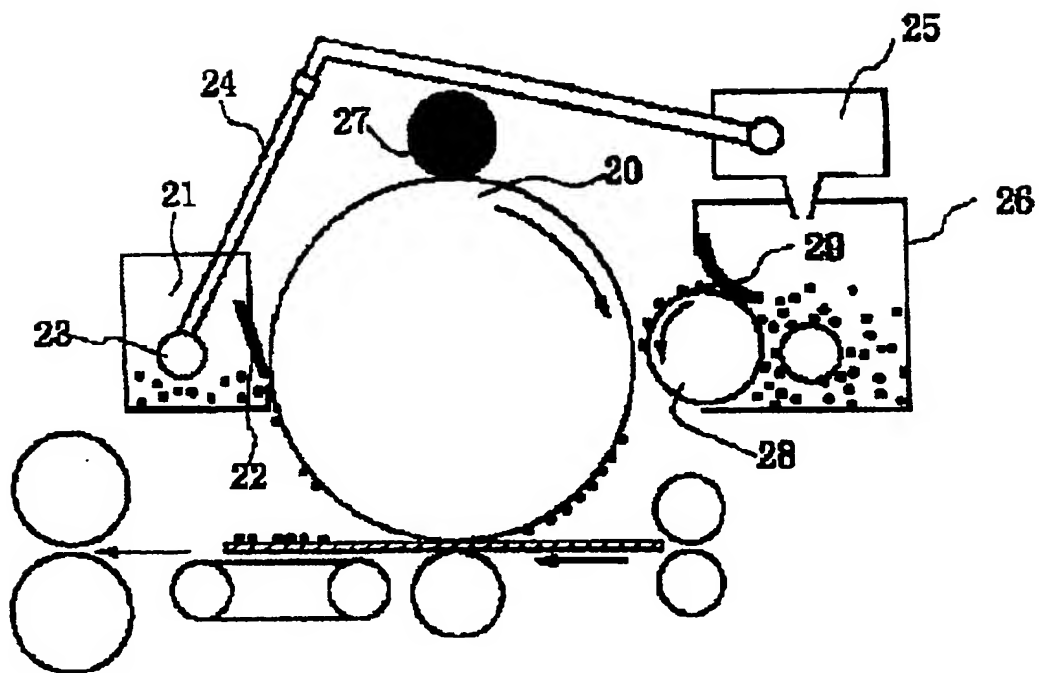
【図 5】



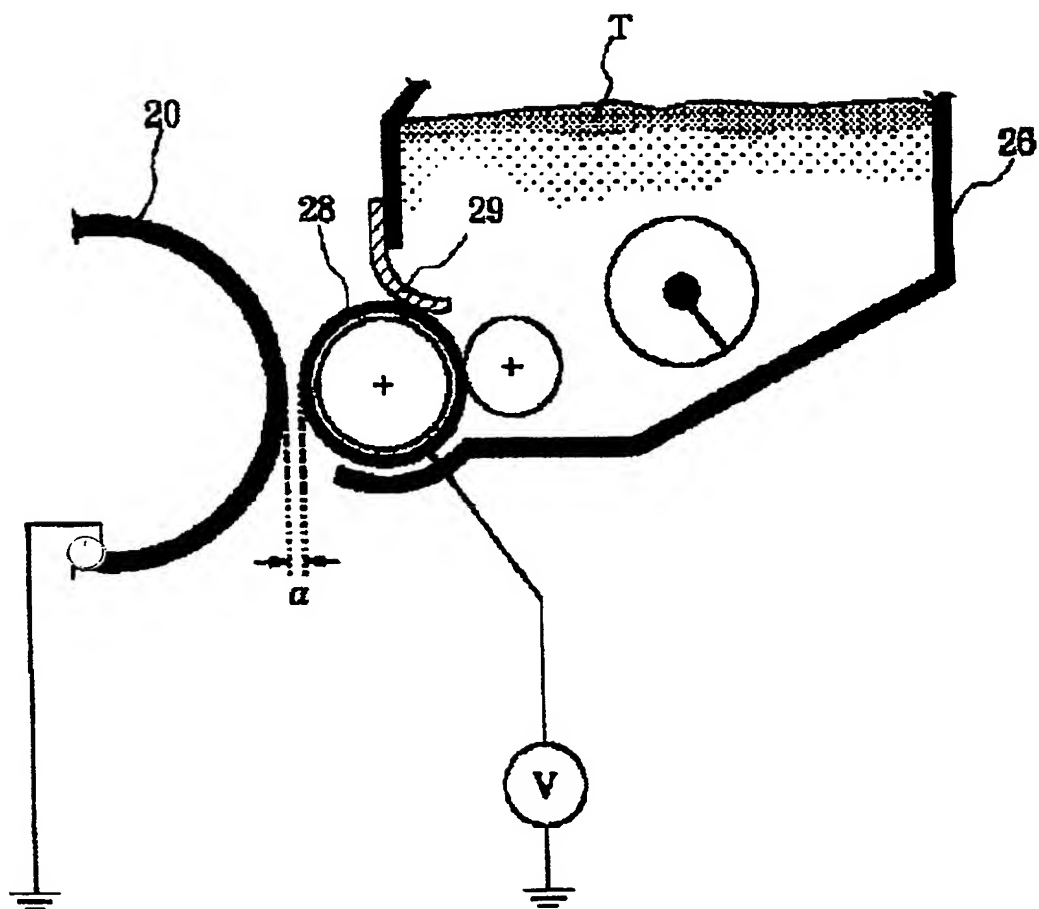
【図 6】



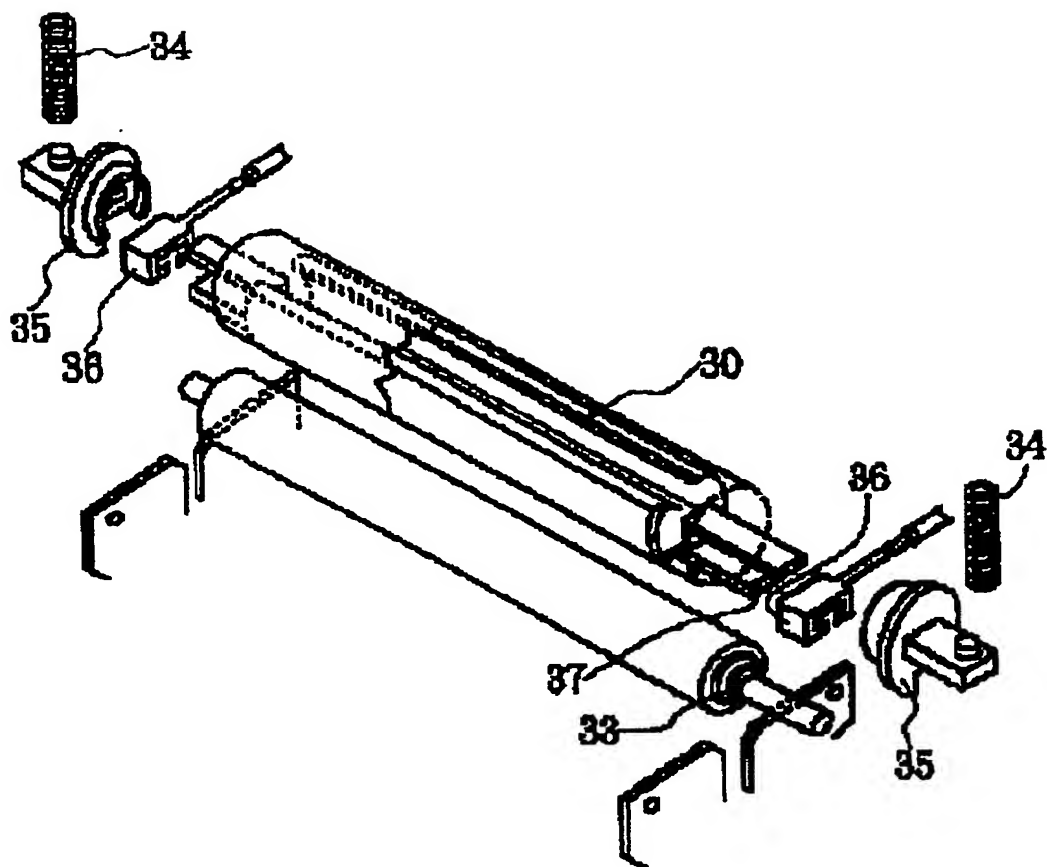
【図 7】



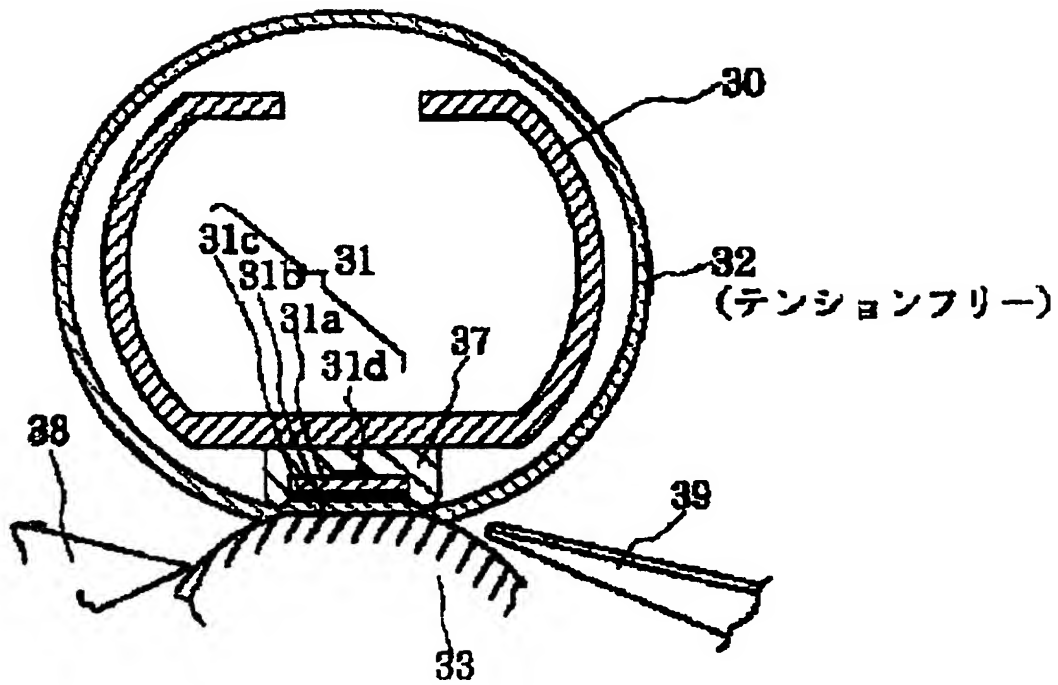
【図 8】



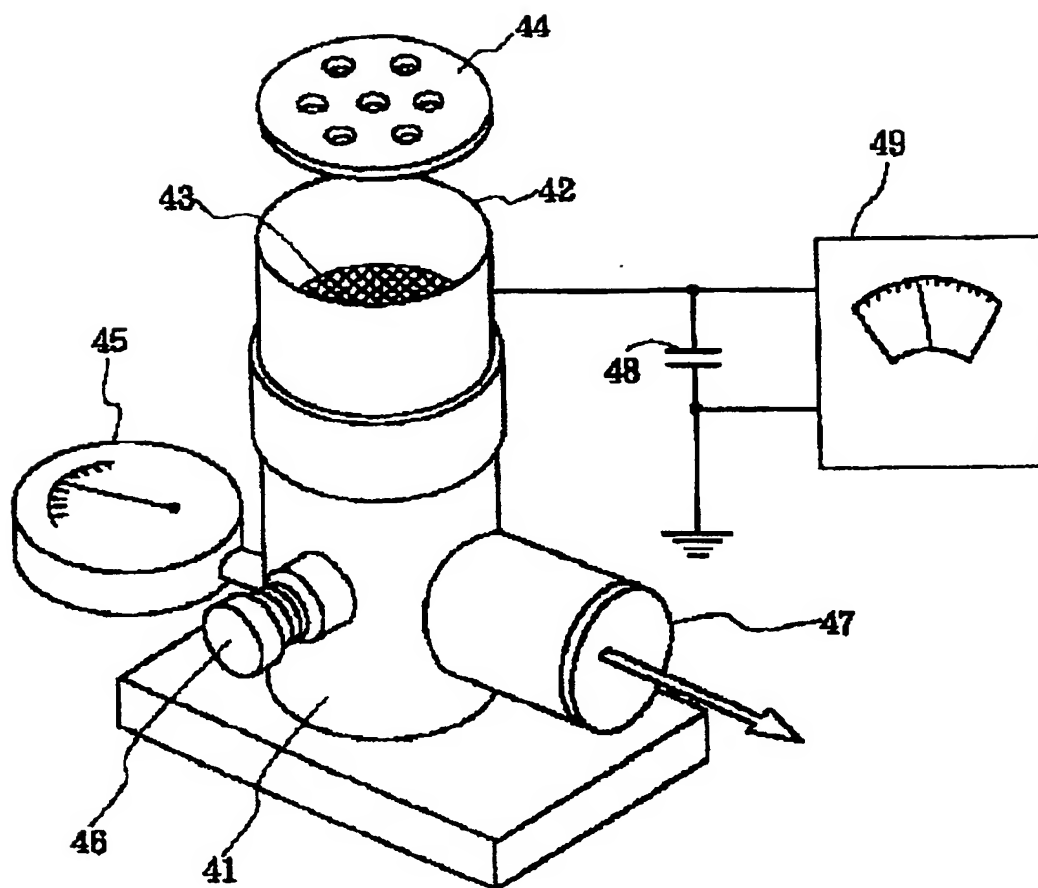
【図 9】



【図 10】



【図 11】



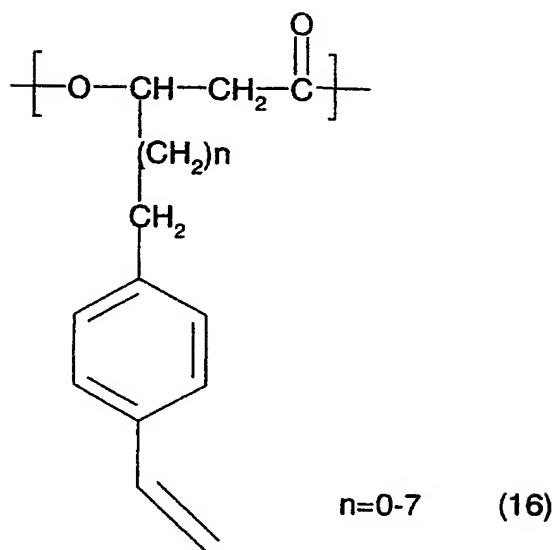
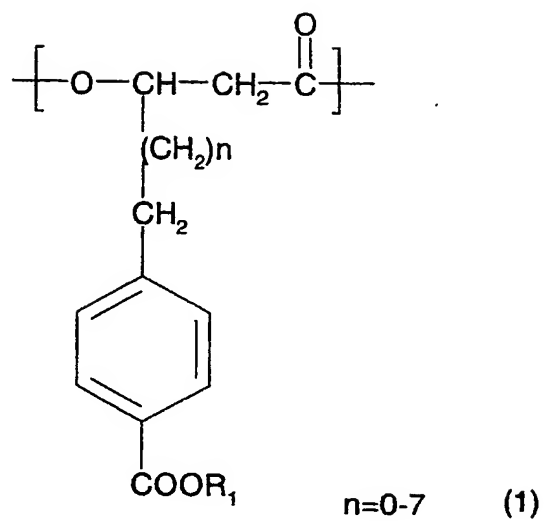
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 カルキル基置換芳香環を含むユニットを有するポリトロキアルカノエート型ポリエステル (PHA) 及びその製造方法を提供する。また、環境の保全等への寄与がより高く、かつ高性能 (高帯電量、帯電の立ち上がりが早い、経時安定性に優れる、環境安定性が高い) で分散性の改良された負帯電性の荷電制御剤の電子写真プロセスへの応用を実現する。

【解決手段】 分子中に化学式(1)に示すユニットを 1 ユニット以上含むPHA、化学式(16)に示すユニットの二重結合部分の酸化開裂による、前記PHAの製造方法、該PHAを含む、粉粒体の荷電状態を制御する荷電制御剤、該荷電制御剤を含んでなるトナーバインダー、静電荷像現像トナー、それらを使用する画像形成方法ならびに装置。

【化1】



(nは整数; R<sub>1</sub>は、H、NaまたはK; 各エント毎に独立)

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 3 1 0 3 1 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 1 0 0 7 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号

氏 名

キャノン株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**